



Universidad Carlos III de Madrid

Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras

**Grado en Ingeniería Mecánica**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**COMPORTAMIENTO FRENTE A IMPACTO DE POLÍMEROS  
TERMOPLÁSTICOS EN APLICACIONES AERONÁUTICAS:  
CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DEL PEEK**

**DANIEL HERNÁNDEZ MARTÍN**

**Tutor: Daniel García González**

**LEGANÉS, JUNIO DE 2015**



A mis padres.

## ABSTRACT

This project deals with the mechanical behavior of polyether-ether ketone (PEEK) and its short carbon fibre composites in static and dynamic loading. PEEK is currently the most studied semicrystalline thermoplastic material of all kind and one of the most selected as a matrix material for advanced composite materials due to its excellent toughness, good thermal stability, outstanding mechanical and chemical resistance and biocompatibility.

Recent development in high-performance polymer composites has made it possible to offer advanced composites with superior weight-to-strength ratios compared to conventional alloys. Especially carbon fibre reinforced plastics are being used increasingly in load bearing applications such as aircraft components. Therefore, the growing acceptance of polymer composites as loading materials and weight saving structural elements have brought a need for better understanding of the dynamic behavior of PEEK and its short fiber composites.

The project has been structured firstly with an extensive bibliographical research regarding the mechanical and dynamic behavior of PEEK and short carbon fibre reinforced PEEK. Subsequently, the experimental tests have been carried in PEEK and short carbon fibre PEEK to evaluate its static and dynamic behavior.

## RESUMEN

En este proyecto se ha estudiado el comportamiento mecánico del polímero termoplástico poliéter-éter-cetona (PEEK) y su compuesto reforzado con fibra corta de carbono en condiciones estáticas y dinámicas. El PEEK es actualmente el polímero termoplástico más relevante y estudiado en la actualidad y uno de los principales materiales de matriz en compuestos avanzados debido a su excelente tenacidad de rotura, buenas propiedades térmicas, extraordinaria resistencia mecánica y química y biocompatibilidad.

Los últimos avances en materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados han hecho posible la producción de compuestos avanzados con propiedades específicas superiores a las aleaciones metálicas. Especialmente los termoplásticos reforzados con fibra corta de carbono se emplean en aplicaciones de carga en la industria aeronáutica. Por lo tanto, la aceptación de materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados como materiales estructurales y de optimización de peso ha traído consigo la necesidad de conocer el comportamiento de estos materiales en aplicaciones tanto estáticas como dinámicas.

Este estudio se ha estructurado en primer lugar en la realización de una exhaustiva búsqueda bibliográfica relativa al comportamiento mecánico y frente a impacto del PEEK y su compuesto reforzado. Posteriormente se han llevado a cabo los ensayos experimentales de caracterización estática y dinámica del PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 MOTIVACIÓN.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.3 ESTRUCTURA DEL PROYECTO.....	3
 <b>CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>5</b>
2.1 MATERIALES POLIMÉRICOS .....	5
2.1.2 Estructura y clasificación de materiales poliméricos.....	6
2.1.2 Mecanismos de deformación de polímeros semicristalinos.....	11
2.1.4 Influencia de la temperatura y velocidad de deformación en el comportamiento de polímeros termoplásticos.....	13
2.2 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA REFORZADOS .....	18
2.2.1 Introducción a los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados .....	18
2.2.2 Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz termoplástica.....	24
2.2.3 Materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta .....	26
2.3 MECÁNICA DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA REFORZADOS CON FIBRA CORTA.....	46
2.3.1 Transferencia de carga en la intercara entre fibras cortas y la matriz .....	47
2.3.2 Predicción del módulo de Young de un material compuesto de matriz termoplástica reforzado con fibra corta .....	51
2.3.3 Predicción de la resistencia en un material compuesto de matriz termoplástica reforzado con fibra corta.....	56
2.3.4 Medición de la distribución de la orientación de las fibras. ....	59
2.4 IMPACTO EN MATERIALES COMPUESTOS .....	61
2.4.1 Impacto de alta velocidad en materiales compuestos .....	61
2.4.2 Impacto de baja velocidad en materiales compuestos .....	62
2.4.3 Límite balístico .....	64
2.4.3 Energía de iniciación y propagación de la fractura.....	65
2.4.4 Propiedades relevantes en la protección frente a impacto .....	66
 <b>CAPÍTULO 3. EL PEEK Y EL PEEK REFORZADO CON FIBRA CORTA DE CARBONO. ....</b>	<b>83</b>
3.1 EL PEEK .....	83

3.1.1 Estructura química del PEEK .....	83
3.1.2 Características generales del PEEK .....	83
3.1.3 Aplicaciones del PEEK .....	86
3.1.4 Comportamiento del modelo del PEEK: Ecuación constitutiva Johnson Cook.....	90
3.1.5 Otros modelos analíticos de impacto sobre materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados.....	95
3.1.7 Modelo de fractura del PEEK .....	97
3.2 El PEEK REFORZADO CON FIBRA CORTA DE CARBONO .....	99
3.2.1 Investigaciones sobre el comportamiento mecánico del PEEK reforzado con fibra corta en ensayos estáticos.....	99
3.2.2 Comportamiento frente a impacto de PEEK reforzado con fibra de carbono .....	121
<b>CAPÍTULO 4. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN CONVENCIONAL.....</b>	<b>127</b>
4.1 ENSAYO DE TRACCIÓN UNIAXIAL.....	128
4.2 ENSAYO DE COMPRESIÓN UNIAXIAL.....	132
4.3 ENSAYO DE FLEXIÓN EN TRES PUNTOS .....	133
<b>CAPÍTULO 5. ENSAYOS DE IMPACTO .....</b>	<b>137</b>
5.1 ENSAYOS DE TORRE DE CAÍDA DE PESO. ....	138
5.2 ENSAYO DE RESISTENCIA RESIDUAL (ENSAYO CAI) .....	140
<b>CAPÍTULO 6. ENSAYOS EXPERIMENTALES REALIZADOS .....</b>	<b>144</b>
6.1 ENSAYOS ESTÁTICOS DE TRACCIÓN Y COMPRESIÓN REALIZADOS .....	144
6.1.1 Materiales considerados.....	144
6.1.2 Dispositivo de ensayo experimental.....	145
6.2 ENSAYOS DE IMPACTO DE ALTA VELOCIDAD REALIZADOS .....	147
6.2.1 Materiales considerados.....	147
6.2.2 Dispositivo de ensayo experimental.....	148
6.2.3 Energía de impacto .....	149
6.3 ENSAYOS DE IMPACTO DE BAJA VELOCIDAD REALIZADOS.....	149
6.3.1 Dispositivo de ensayo experimental.....	149
6.3.2 Tratamiento de datos generados en el ensayo.....	151
6.4 ENSAYOS DE FLEXIÓN EN TRES PUNTOS REALIZADOS .....	155

<b>CAPÍTULO 7. ANALISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>156</b>
7.1 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES ESTÁTICOS.....	156
7.1.1 Resultados de los ensayos estáticos de tracción y compresión uniaxial .....	156
7.1.2 Resultados de los ensayos de flexión en tres puntos .....	169
7.2 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE IMPACTO DE ALTA VELOCIDAD .....	174
7.2.1 Energía crítica de perforación .....	174
7.2.2 Extensión del daño y modo de fallo. ....	176
7.2.3 Análisis C-SCAN.....	181
7.2.3 Oscurecimiento a altas velocidades de deformación .....	182
7.2.4 Cristalinidad a altas velocidades de deformación y altas deformaciones. ....	183
7.3 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE IMPACTO DE BAJA VELOCIDAD.....	184
7.3.1 Curvas Fuerza-Tiempo .....	184
7.3.2 Curvas Fuerza-Desplazamiento .....	186
7.3.3 Curvas Energía-Tiempo .....	189
7.3.4 Modos de fallo.....	191
7.3.5 Análisis C-SCAN.....	194
 <b>CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS .....</b>	 <b>196</b>
 <b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	 <b>200</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Comparativa entre las propiedades mecánicas de los principales materiales .....	5
Figura 2 Variación del módulo de elasticidad con la temperatura en varios polímeros termoplásticos. A bajas temperaturas predomina un comportamiento vítreo con un alto módulo que decrece al aumentar la temperatura. A elevadas temperaturas se aprecia un comportamiento viscoelástico hasta que se supera la temperatura de fusión y el material pierde sus propiedades mecánicas [3]. .....	7
Figura 3 Variación del módulo de elasticidad con la temperatura en varios polímeros termoestables [3]. .....	7
Figura 4 Variación del módulo de elasticidad con la temperatura en polímeros elastómeros.....	8
Figura 5 Curvas tensión - deformación típicas de los polímeros descritos por Carswell y Nason [4]. .....	9
Figura 6 Comparativa entre la resistencia y la elongación de los principales materiales. Obsérvese la posición relativa de los distintos tipos de polímeros respecto a los materiales compuestos (púrpura) y metales (lila). .....	10
Figura 7 Comparativa entre la resistencia y la densidad de los principales materiales. Obsérvese la posición relativa de los distintos tipos de polímeros respecto a los materiales compuestos (púrpura) y metales (lila). .....	10
Figura 8 Polímero semi cristalino (Regiones cristalinas separadas por zonas amorfas .....	11
Figura 9 Etapas del mecanismo de deformación elástica de polímeros semicristalinos .....	11
Figura 10 Etapas del mecanismo de deformación plástica de los polímeros semicristalinos.....	12
Figura 11 Comparativa de la resistencia mecánica y la máxima temperatura de servicio de los principales materiales. Nótese la posición relativa de los polímeros (color rojo) con respecto a los metales (color lila) y los materiales compuestos (color púrpura) [6]. .....	13
Figura 12 Efecto de la temperatura en el comportamiento tensodeformacional de polímeros termoplásticos [1]. .....	14
Figura 13 Influencia de la velocidad de deformación en las propiedades mecánicas de un polímero termoplástico.....	15
Figura 14 Variación de la tensión de fluencia del PMMA con la temperatura para varias velocidades de deformación. ....	16
Figura 15 Efecto de la temperatura en el comportamiento tensodeformacional del PMMA. ...	16
Figura 16 Curvas tensión-deformación para el policarbonato (PC): (a) T=25°C (b) $\dot{\epsilon}=0,01$ 1/s. .	17
Figura 17 Efecto del grado en las propiedades del ABS. ....	17
Figura 18 Comparación de las resistencias a la tracción y los módulos elásticos de diversos materiales.....	20
Figura 19 Comparativa entre la rigidez específica y la resistencia específica de los principales materiales.....	21
Figura 20 Corbeta ligera Visby construida en su totalidad con fibra de carbono y PVC. ....	24
Figura 21 Distribución de materiales empleados en la construcción del Boeing 787. ....	25
Figura 22 Scaled Composites White Knight 2 con un fuselaje de fibra de carbono [19]. .....	25
Figura 23 Fabricación de fibras de carbono [7]. ....	31
Figura 24 Sección transversal de una máquina de moldeo por inyección mostrando el tornillo (a) en posición replegada y (b) en posición de inyección. ....	33

Figura 25 Sección transversal de fibras a diferentes profundidades de nylon 6,6 reforzado con fibra corta de vidrio: (a) cerca de la superficie, donde las fibras están alineadas de forma paralela a la dirección del flujo y yacen perpendicular a la sección con perfiles circulares; (b) en el interior, en una región donde la mayoría de las fibras están orientadas de manera oblicua respecto a la sección [21].	35
Figura 26 Relación entre el volumen específico y temperatura (T) para un polímero semicristalino. T <sub>c</sub> es la temperatura de cristalización	36
Figura 27 Curvas fuerza - desplazamiento para el polipropileno (PP) y el polipropileno reforzado con fibra corta de vidrio (GFPP)	37
Figura 28 Deformación de la matriz que rodea a una fibra cuando esta es sometida a tracción y la longitud de la fibra es igual a la longitud crítica de fibra.	38
Figura 29 Perfil de esfuerzo-posición cuando la longitud de la fibra es mayor que la longitud crítica.	39
Figura 30 Curva tensión deformación típica de un polímero dúctil.	39
Figura 31 Efecto de la concentración de fibras de refuerzo en la elongación de rotura del polipropileno reforzado.	40
Figura 32 Representaciones esquemáticas de compuestos reforzados con fibras (a) continuas y alineadas, (b) discontinuas y alineadas, (c) discontinuas y orientadas al azar.	41
Figura 33 Distribución de fibras en un compuesto de matriz termoplástica reforzado con fibra corta: orientación aleatoria (izquierda) y fibras alineadas en dirección de la carga (derecha) [32].	41
Figura 34 Resistencia a la tracción en diferentes orientaciones de la fibra con respecto a la dirección de carga.	42
Figura 35 Diferentes configuraciones bi y tridimensionales en materiales reforzados con fibras [45].	42
Figura 36 Resistencia a tracción de un material de fibra corta orientada en función del ángulo. (Fibra de vidrio-PMMA (V <sub>f</sub> =15%). Líneas teóricas calculadas por Ramsteiner y Theolson, (1979).	43
Figura 37 Representación esquemática de una fibra embebida en una matriz polimérica. Cuando se aplica una deformación en el material compuesto, la tensión se transmite a la fibra a través de la tensión cortante interfacial $\tau_i$ .	47
Figura 38 Representación esquemática del análisis de relajación cortante de Cox. La fibra de diámetro d está embebida en la matriz polimérica, cuya influencia se extiende hasta la superficie de un cilindro de radio R, siendo 2R la separación promedio entre fibras	49
Figura 39 Relación entre el sistema de referencia global del compuesto y el sistema de referencia local de la fibra. MFD hace referencia a la dirección del flujo en el molde (Mould Flow Direction) [21]	52
Figura 40 Variación del módulo longitudinal de compuestos reforzados con fibra corta frente al ratio de aspecto (l/d) de las fibras para diferentes fracciones de volumen de fibras: (E <sub>f</sub> /E <sub>m</sub> =20), izquierda y (E <sub>f</sub> /E <sub>m</sub> =100), derecha.	53
Figura 41 Dependencia experimental y teórica de la resistencia a tracción de un compuesto epoxy-fibra de vidrio con la fracción de volumen de las fibras [50].	59
Figura 42 Criterios de perforación completa y parcial.	64
Figura 43 Curva de probabilidad de perforación [71].	64

Figura 44 Curvas (a) carga-tiempo y (b) energía-tiempo obtenidas en ensayos instrumentados de impacto .....	65
Figura 45 Resistencia frente a impacto para diferentes tipos de termoplásticos reforzados con fibra corta en función de la fracción de volumen de fibras .....	67
Figura 46 Resistencia frente a impacto de polipropileno estándar (a) y químicamente modificado (b) a varias temperaturas de ensayo .....	68
Figura 47 Curvas carga desplazamiento registradas durante ensayos de resistencia frente a impacto. ....	68
Figura 48 Resistencia frente a impacto del polímero termoplástico PMMA reforzado con fibra corta de vidrio a varias temperaturas de ensayo. ....	69
Figura 49 Variación de la tenacidad de rotura frente a la velocidad de deformación a temperatura ambiente para el PEEK sin reforzar y PEEK reforzado con fibra corta de vidrio. ...	70
Figura 50 Variación de la energía de impacto de una muestra sin entalla con la fracción de volumen de fibras para compuestos laminados de matriz termoestable reforzados con fibra de carbono. ....	71
Figura 51 Influencia de la tensión de cortadura interfacial con la energía de impacto en el poliéster reforzado con fibra de vidrio. ....	75
Figura 52 Influencia de la tensión de cortadura interfacial con la energía de impacto en el epoxy reforzado con fibra de vidrio.....	76
Figura 53 Variación de la energía en función del ángulo de orientación de las fibras para ensayo de impacto en el termoplástico polibutileno tereftalato PBT reforzado con fibra continua y aleatoria. [77] .....	77
Figura 54 Distribución triaxial de tensiones en la punta de una muesca.....	80
Figura 55 Comparativa entre la resistencia y tenacidad de los principales materiales. Nótese la posición relativa de los materiales compuestos (reforzados con fibra de vidrio y carbono) con respecto a los polímeros (color rojo) y los metales (color lila).....	81
Figura 56 Variación de la resistencia al impacto con la temperatura para varios termoplásticos. ....	82
Figura 57 Reacción de formación del PEEK [90]. ....	83
Figura 58 Implante craneal a partir de PEEK. ....	87
Figura 59 Estructura ortogonal que muestra la integración de productos PEEK-CF en aplicaciones aeroespaciales. ....	87
Figura 60 Puerta del tren de aterrizaje del caza ligero Northrop F5E [93]. ....	88
Figura 61 Detalle de la puerta del tren de aterrizaje de PEEK-CF de un Lockheed C-130 Hercules.....	89
Figura 62 Horquilla de selección de marcha de PEEK/CF (izquierda) desarrollada por el equipo Williams de Formula 1 junto con la antigua horquilla de acero forjado que reemplazó. [93].....	90
Figura 63 Comportamiento mecánico del PEEK en compresión para, (a) velocidades de deformación diferentes a temperatura ambiente y (b) diferentes temperaturas a $0,001s^{-1}$ .....	92
Figura 64 Comparación de las curvas tensión deformación del PEEK 450 obtenidos a partir de los datos experimentales [110] y mediante el modelo JC a temperatura ambiente y diferentes velocidades de deformación [112]. ....	94
Figura 65 Sensibilidad a la velocidad de deformación (a) y temperatura (b) del PEEK 450G, datos experimentales [110,114] y predicciones del modelo JC [112]. ....	95

Figura 66 Deformación de rotura (modelo de fractura JC) dependiendo del estado de sollicitación a diferentes velocidades de deformación (a) y temperaturas (b) .....	98
Figura 67 Histograma de la distribución de la longitud de fibras, (a) PEEK CA 30; (b) PEEK GL 30. ....	101
Figura 68 Escáner DSC a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de PEEK sin reforzar y sus compuestos reforzados. ....	101
Figura 69 Superficie de fractura de GPEEK 30 (capa superior). ....	102
Figura 70 Superficie de fractura de GPEEK (núcleo). ....	102
Figura 71 Superficie de fractura del GPEEK 30 (capa inferior) .....	103
Figura 72 Comportamiento tenso-deformacional del PEEK/GF 30 (a) y PEEK/CF 30 (b). ....	103
Figura 73 Micrografía electrónica de la superficie de fractura del CPEEK 20 [73]. ....	106
Figura 74 Micrografía electrónica de la superficie de fractura del GPEEK 30 [73]. ....	106
Figura 75 Módulo de Young obtenido a partir de ensayos ultrasónicos del PEEK/CF en las tres direcciones del material. ....	107
Figura 76 Micrografía óptica de una muestra moldeada por inyección. Se puede apreciar la orientación local de las fibras. ....	111
Figura 77 Geometría del espécimen usado en los ensayos. ....	111
Figura 78 Curva típica de fuerza – desplazamiento. ....	112
Figura 79 Dependencia a la temperatura del factor de intensidad de tensiones en el PEEK/CF. ....	113
Figura 80 Dependencia a la temperatura del factor de intensidad de tensiones en el PEEK-GF. ....	114
Figura 81 Dependencia de la temperatura del factor de no linealidad mecánica. ....	114
Figura 82 Micrografía SEM de la superficie de fractura del PEEK CF fracturado a $-50^{\circ}\text{C}$ . ....	115
Figura 83 Correlación entre el factor de intensidad de tensiones y la tensión de rotura. ....	116
Figura 84 Propagación de la grieta a lo largo del compuesto reforzado. ....	117
Figura 85 Efecto del espesor en la transición dúctil-frágil en muestras de PEEK sin reforzar. ....	118
Figura 86 Efecto del espesor en el factor de no linealidad para el PEEK sin reforzar . ....	119
Figura 87 Dependencia al espesor del factor de intensidad de tensiones para PEEK sin reforzar a $129^{\circ}\text{C}$ - ....	119
Figura 88 Dependencia al espesor del factor de intensidad de tensiones para PEEK sin reforzar a $25^{\circ}\text{C}$ . ....	120
Figura 89 Dependencia al espesor del factor de intensidad de tensiones para PEEK sin reforzar a $-50^{\circ}\text{C}$ . ....	120
Figura 90 Absorción de energía de impacto a $23^{\circ}\text{C}$ en laminados de PEEK/CF reforzado al 61% en volumen de fibra de carbono. ....	123
Figura 91 Resultados típicos del área de daño en función de la energía de impacto en laminados de PEEK/CF reforzados al 61% en volumen de carbono, espesor 2mm, a $23^{\circ}\text{C}$ . ....	124
Figura 92 Esquema de la delaminación e inicio de microgrieta en función de la velocidad de impacto para la misma energía de impacto. (a) Baja velocidad, (b) alta velocidad. ....	124
Figura 93 Influencia de la carga en la delaminación. (a) La carga de tracción posee poca influencia. (b) La carga de compresión conduce a la apertura de la grieta .....	125
Figura 94 Clasificación de los tipos de ensayos según los instrumentos empleados. ....	127
Figura 95 Probetas normalizadas de un ensayo de tracción de sección: (a) cilíndrica (b) plana [33]. ....	128
Figura 96 Curva fuerza –elongación de una probeta durante un ensayo de tracción [94]. ....	129

Figura 97 Curva tensión-deformación obtenida a partir de un ensayo de tracción simple [94]	130
Figura 98 Dispositivo para ensayo de tracción uniaxial [94].	131
Figura 99 Dispositivo para un ensayo de tracción [94]	132
Figura 100 Máquina universal Instron para el ensayo de flexión en tres puntos.	133
Figura 101 Deformación unitaria de una rebanada de viga sometida a flexión.	134
Figura 102 Flexión pura de vigas	134
Figura 103 Diagrama de momento flector de la viga durante el ensayo de flexión.	135
Figura 104 Curva energía-tiempo obtenida tras un ensayo de torre de caída de peso.	138
Figura 105 Esquema de una torre de caída de peso para la medición de la resistencia frente a impacto	139
Figura 107 Resistencia a compresión en función de la energía de impacto	141
Figura 106 Representación esquemática de la resistencia estática residual en compuestos laminados impactados.	141
Figura 108 Resistencia residual de compresión posterior al impacto de compuestos laminados reforzados con fibra de carbono como función de su tenacidad a la rotura interlaminar (energía de impacto=6,7/mm).	142
Figura 109 Nueva configuración de ensayo CAI desarrollada por Sánchez-Sáez et al. [143].	143
Figura 110 Geometría y dimensiones de los especímenes para ensayos estáticos de tracción y compresión.	144
Figura 111 Máquina de ensayos universal Instron 8516.	146
Figura 112 Geometría de la placa y condiciones de contorno empleadas en los ensayos de impacto.	148
Figura 113 Torre de caída de peso CEAST Fractovis 6785 empleada en los ensayos de impacto de baja velocidad (izquierda) y dispositivo durante ensayo de impacto con cámara de alta velocidad y focos de iluminación (derecha).	150
Figura 114 Geometría de las placas de PEEK (izquierda) y PEEK reforzado con fibra corta de carbono (derecha) empleadas en los ensayos en torre de caída de peso.	151
Figura 115 Registro de fuerza frente a tiempo de un ensayo realizado sobre una estructura tipo sándwich de vidrio/poliéster/PVC a una velocidad de impacto de 4m/s	151
Figura 116 Registro de aceleración frente al tiempo que alcanza el percutor para un impacto de baja velocidad sobre una estructura sándwich de fibra de vidrio y PVC. [148].	152
Figura 117 Registro de velocidad frente a tiempo para un impacto de baja velocidad sobre una estructura sándwich de fibra de vidrio y PVC [148].	153
Figura 118 Registro de la posición del percutor en función del tiempo para un impacto de baja velocidad sobre un estructura de fibra de vidrio y PVC [148].	153
Figura 119 Registro de energía frente a tiempo para un impacto de baja velocidad sobre una estructura de fibra de vidrio y PVC [148].	154
Figura 120 Geometría y dimensiones de los especímenes para el ensayo de flexión en tres puntos	155
Figura 121 Comportamiento tensodeformacional del PEEK y el PEEK-SCF en un ensayo de tracción uniaxial a una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min.	157
Figura 122 Comportamiento tensodeformacional del PEEK-SCF en función de la orientación de las fibras con respecto a la dirección principal de moldeo: Longitudinal (Azul) y Transversal (Rojo).	157

Figura 123 Comportamiento tensodeformacional del PEEK y el PEEK-SCF cortados en dirección transversal a la dirección principal de moldeo en un ensayo de compresión uniaxial a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min. ....	158
Figura 124 Direcciones del espécimen moldeado por inyección de PEEK-SCF .....	159
Figura 125 Variación del límite elástico en función de la velocidad de deformación del PEEK en tracción y compresión.....	160
Figura 126 Comparación entre el módulo predicho por los modelos teóricos y los resultados obtenidos experimentalmente por Joo Lee para el PEEK-SCF.....	165
Figura 127 Comparación entre resultados experimentales y modelos teóricos de módulo elástico. ....	166
Figura 128 Comparación entre la resistencia de tracción predicha por los modelos teóricos y los resultados obtenidos experimentalmente por Joo Lee para el PEEK-SCF. ....	167
Figura 129 Comparación entre resultados experimentales y modelos analíticos de predicción de la resistencia a tracción. ....	168
Figura 130 Curvas fuerza/desplazamiento obtenidas en los ensayos de flexión en tres puntos para el PEEK y el PEEK-SCF ensayados a una velocidad de desplazamiento de 5 mm/min y a temperatura ambiente.....	169
Figura 131 Diagrama esquemático de la secuencia de fallo del PEEK-SCF durante un ensayo de de flexión en tres puntos ( $s/t=32$ ) y a una velocidad de 0.5 mm/min.....	172
Figura 132 Representación esquemática de los tres tipos de modos de rotura observados en ensayos de flexión en tres puntos de compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras cortas, de arriba hacia abajo: modo de fallo por cortadura, modo de fallo mixto y modo de fallo de flexión.....	172
Figura 133 (a) Velocidad residual $V_f$ frente a velocidad de impacto, $V_0$ comparación entre PEEK 450G y Ti6Al4V; (b) energía absorbida por la placa W frente a velocidad de impacto $V_0$ , comparación entre el PEEK 450G y Ti6Al4V. ....	174
Figura 134 Evolución de la energía de impacto absorbida por la placa en función de la velocidad de ompacto.....	176
Figura 135 Etapa final del proceso de perforación de las placeas de PEEK reforzado con fibra corta de carbono (vista delantera y posterior de las placas). ....	177
Figura 136 Placa de PEEK (con refuerzo del 30% de fibra corta de carbono) impactada a 244 m/s y placa de PEEK (sin refuerzo) impactada a una velocidad de 244 m/s.....	177
Figura 137 Etapa final del proceso de perforación de las placas reforzadas con fibra corta de carbono (vista delantera y vista posterior de las placas). ....	178
Figura 138 Etapa final del proceso de perforación del PEEK para diferentes velocidades de impacto (vista delantera y posterior de las placas) [112]. ....	179
Figura 139 Etapa final del proceso de perforación de la aleación de titanio Ti4Al6 para diferentes velocidades de impacto [89]. ....	180
Figura 140 Sección transversal de la etapa final del PEEK a velocidad de impacto: $V_0=288\text{m/s}$ ( $V_f=107\text{ m/s}$ ) [26]. ....	180
Figura 141 Imágenes C-SCAN de las muestras de PEEK reforzado con fibra corta de carbono (PEEK-SCF) posterior al impacto. ....	181
Figura 142 Imagen C-SCAN de PEEK sin reforzar posterior a un ensayo multi-impacto [112]..	182
Figura 143 Secciones transversales pulidas de cuatro muestras de PEEK fotografiadas bajo las mismas condiciones que muestran el cambio de color asociado a largas deformaciones. La	

escala de grises, en el rango de valores de 0 hasta 255 donde 255 es negro, el PEEK virgen muestra 93, 114 para el impactado a $V_0=170$ m/s , 141 para el impactado a $V_0=241$ m/s y 156 para $V_0=260$ m/s. ....	183
Figura 144 Comparación de los registros experimentales de fuerza entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta para una energía de impacto de 125 J.....	184
Figura 145 Comparación de los registros experimentales de fuerza entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta para una energía de impacto de 175 J.....	185
Figura 146 Registro experimental de la fuerza frente al tiempo en PEEK a 265 J. ....	185
Figura 147 Comparación entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono en términos de fuerza/desplazamiento para una energía de impacto de 11,25 J.....	187
Figura 148 Comparación entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono en términos de fuerza/desplazamiento para una energía de impacto de 125 J.....	187
Figura 149 Comparación entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono en términos de fuerza/desplazamiento para una energía de impacto de 175 J.....	188
Figura 150 Representación de la energía frente al tiempo para el PEEK y el PEEK-SCF a una energía de impacto de 125 J.....	189
Figura 151 Representación de la energía frente al tiempo para el PEEK y el PEEK-SCF a una energía de impacto de 175 J.....	190
Figura 152 Representación de la energía frente al tiempo para el PEEK a 265 J. ....	190
Figura 153 Vista frontal y trasera de la placa de PEEK ensayada a una energía de impacto de 11.25 J .....	191
Figura 154 Vista frontal y trasera de la placa de PEEK-SCF ensayada a una energía de impacto de 11.25 J.....	191
Figura 156 Vista frontal y posterior de un placa de PEEK-SCF ensayada a una energía de impacto de 125 J.....	192
Figura 155 Vista frontal y trasera de la placa de PEEK ensayada a una energía de impacto de 125 J. ....	192
Figura 158 Vista frontal y trasera de una placa de PEEK-SCF ensayada a una energía de impacto de 175 J. ....	193
Figura 157 Vista frontal y posterior de la placa de PEEK ensayada a una energía de impacto de 175 J. ....	193
Figura 160 Imágenes C-SCAN de las muestras de PEEK-SCF ensayadas a una energía de impacto de 11.25 J (izquierda) y 125 J (derecha). ....	195
Figura 159 Imágenes C-SCAN de las muestras de PEEK ensayadas a una energía de impacto de 11.25 J (izquierda) y 125 J (derecha).....	195

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades de materiales estructurales convencionales y compuestos reforzados con fibra.....	20
Tabla 2 Propiedades de las principales fibras de refuerzo de polímeros termoplásticos [7].....	31
Tabla 3 Resistencia de cortadura interfacial, resistencia de cortadura de la matriz y resistencia frente a impacto de polímeros reforzados con fibra corta de vidrio a 25°C.....	73

Tabla 4 Coeficientes de amortiguación de materiales compuestos de matriz polimérica .....	78
Tabla 5 Tenacidad relativa del PEEK reforzado con fibra de carbono en función de la temperatura .....	82
Tabla 6 Parámetros de la ley de comportamiento viscoelástico del PEEK 450G .....	92
Tabla 7 .....	92
Tabla 8 Constantes usadas para definir el comportamiento termoviscoplastico del PEEK 450G a altas velocidades de deformación en condiciones adiabáticas [112].....	94
Tabla 9 Constantes usadas para definir el modelo de fractura del PEEK 450G .....	98
Tabla 10 Longitud promedio de las fibras y desviaciones estándar de la distribución gaussiana de las longitudes de fibras.....	101
Tabla 11 Propiedades térmicas del PEEK reforzado y sin reforzar. ....	102
Tabla 12 Propiedades mecánicas del PEEK/GF y PEEK/CF. ....	104
Tabla 13 Valores de tensión cortante ( $\tau$ ) y constante de proporcionalidad ( $K$ ) en la deformación de rotura para varios SFRP. ....	106
Tabla 14 Longitud crítica de fibras $L_c$ ( $\mu m$ ) a diferentes deformaciones en la región no lineal de la curva tensión deformación.....	106
Tabla 15 Modulo de Young en la dirección del llenado del molde en ensayos a tracción (E3 ) y ultrasónicos (E3 ) .....	107
Tabla 16 Resistencia y rigidez en sistemas de PEEK reforzado.....	109
Tabla 17 Resumen de las características de las fibras . ....	110
Tabla 18 Resumen de las características estructurales .....	110
Tabla 19 Efecto de la temperatura en el factor de intensidad de tensiones y zona plástica a 25°C.....	115
Tabla 20 Efecto de la temperatura en el factor de intensidad de tensiones y zona plástica a 129°C.....	115
Tabla 21 Desplazamiento de apertura de la grieta (COD).....	117
Tabla 22 Clasificación de tipos de ensayo según velocidad de deformación y duración del ensayo .....	127
Tabla 23 Propiedades mecánicas y térmicas del PEEK.....	144
Tabla 24 Propiedades mecánicas del PEEK reforzado con fibra corta de carbono .....	145
Tabla 25 Propiedades mecánicas de los materiales considerados y velocidad límite de perforación obtenida en el ensayo. ....	147
Tabla 26 Propiedades mecánicas del PEEK a tracción. ....	160
Tabla 27 Propiedades mecánicas del PEEK SCF (30%) en dirección longitudinal y transversal	160
Tabla 28 Comparación entre resultados experimentales y modelos teóricos .....	166
Tabla 29 Comparación de resultados experimentales y modelos teóricos de resistencia a tracción .....	167
Tabla 30 Propiedades mecánicas del PEEK y el PEEK-SCF obtenidos en los ensayos de flexión .....	170
Tabla 31 Propiedades mecánicas de los materiales considerados y velocidad límite de perforación obtenida en el ensayo. ....	176



## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 MOTIVACIÓN

El desarrollo y uso de nuevos materiales compuestos capaces de sustituir a los materiales tradicionales creció notablemente en la última década del siglo pasado. Pese a que estos materiales se han desarrollado en áreas muy diversas y específicas, poseen capacidades que igualan o mejoran la eficiencia de comportamiento en aplicaciones que pertenecían generalmente a materiales tradicionales.

Es en este contexto donde los materiales poliméricos han sufrido un fuerte crecimiento. Su reducido peso, elevada resistencia a corrosión y agentes químicos, producción rentable y rápida además de su alta capacidad de absorción de vibraciones sitúan a los polímeros como componentes estructurales idóneos capaces de competir con las prestaciones de aleaciones metálicas en la industria automovilística, aeronáutica y militar entre otras. Debido al amplio espectro de aplicaciones estructurales que los materiales poliméricos han ido copando en los últimos años, es imprescindible la comprensión de su respuesta frente a diferentes sollicitaciones mecánicas como la de impacto, además del desarrollo de modelos constitutivos capaces de simular su comportamiento bajo las condiciones de funcionamiento.

Los termoplásticos simples poseen limitaciones como materiales para aplicaciones estructurales. Para evitar estos problemas, se ha utilizado como recurso el refuerzo de la matriz polimérica mediante fibras para proveer una familia de materiales compuestos que a partir del desarrollo de las fibras de carbono ha sido capaz de competir con los materiales metálicos en aplicaciones estructurales. Los elementos estructurales fabricados a partir de materiales compuestos de matriz polimérica, como los termoplásticos reforzados con fibra de vidrio o de carbono, presentan excelentes relaciones de rigidez/peso y resistencia/peso, lo que los convierte en materiales idóneos para aplicaciones industriales y aeronáuticas.

La industria aeronáutica ha dado un importante impulso al estudio de diferentes configuraciones estructurales basadas en los materiales compuestos que permitan reducir los costes de operación de las aeronaves convencionales. Una de las formas de reducir costes es mediante la reducción de peso de componentes estructurales de forma que se optimice el consumo de combustible.

Los elementos estructurales de una aeronave deben estar diseñados para soportar cargas de impacto a alta y baja velocidad que pueden producirse durante operaciones de montaje y mantenimiento como puede ser la caída accidental de herramientas en operaciones de inspección y durante el servicio. En particular, los compuestos laminados son sensibles a las cargas impulsivas dado que originan un daño que no es apreciable visualmente pero que reduce considerablemente las propiedades mecánicas del compuesto. Un diseño estructural más seguro obliga a un conocimiento óptimo del comportamiento frente a cargas impulsivas.

Uno de los factores más críticos para el empleo de materiales compuestos de fibra de carbono en elementos estructurales primarios es la falta de conocimiento de la respuesta del material

frente a cargas de impacto, dado que estas cargas pueden originar daños que provocan cambios en su comportamiento.

Con el objeto de avanzar en el conocimiento mecánico de los materiales compuestos, de matriz termoplástica, en este trabajo de fin de grado se ha caracterizado y estudiado el polímero termoplástico PEEK y se ha analizado la influencia del refuerzo de fibra corta de carbono en sus propiedades a partir de ensayos de impacto de alta y baja velocidad y ensayos estáticos de tracción, compresión y flexión en tres puntos.

El termoplástico elegido para este trabajo fin de grado ha sido el PEEK. El PEEK es un termoplástico semicristalino empleado en aplicaciones de alto rendimiento. Debido a su elevada resistencia mecánica, resistencia al desgaste, módulo elástico, buena combinación de propiedades térmicas y mecánicas, facilidad de procesado, características inertes y coeficiente de fricción, el PEEK ha recibido considerable atención en los últimos años. El PEEK y sus compuestos son materiales candidatos para numerosas aplicaciones en la industria aeroespacial, biomédica, automotriz y química. En aplicaciones espaciales el PEEK se emplea para reemplazar al aluminio debido a su excelente rendimiento a elevadas temperaturas.

Las características más atractivas de los compuestos reforzados con fibra corta son su potencial para producción rápida en masa y de bajo coste, además de la sencillez del proceso de fabricación. Los compuestos de PEEK reforzado con fibra corta de carbono (PEEK/SCF) superan a los componentes de PEEK sin reforzar en términos de rigidez y resistencia. Las fibras cortas de carbono mejoran las propiedades de flexión como la tenacidad de fractura y afectan la morfología del PEEK debido a que causan una estructura conocida como interfase transcristalina, la cual mejora la transferencia de carga entre las fibras y la matriz.

La principal motivación de este trabajo ha sido indagar en el potencial de aplicación del polímero termoplástico PEEK y el compuesto de PEEK reforzado con fibra corta de carbono para aplicaciones en condiciones dinámicas. En vista del gran conjunto de aplicaciones de los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados, añadido a la ausencia de estudios y datos acerca del comportamiento frente a impacto del PEEK reforzado con fibra corta de carbono, así como de modelos constitutivos capaces de reproducir su comportamiento frente a cargas impulsivas, es lógico pensar que es necesario desarrollar un estudio del PEEK y sus compuestos en condiciones dinámicas. Los cada vez más estrictos requisitos de seguridad, condiciones de carga exigentes y aplicaciones que implican altas velocidades de deformación hacen que la necesidad de conocer el comportamiento dinámico y respuesta estructural de termoplásticos reforzados bajo cargas de impacto sea imprescindible.

## 1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es profundizar en el estudio del comportamiento del PEEK y del PEEK reforzado con fibra corta de carbono frente a cargas de impacto, materiales con excelente potencial para aplicaciones estructurales en aplicaciones industriales y aeronáuticas.

Para conseguir este objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización mecánica del polímero termoplástico PEEK Y PEEK reforzado con fibra corta de carbono mediante ensayo de compresión.
- Caracterización mecánica del polímero termoplástico PEEK y PEEK reforzado con fibra corta de carbono mediante ensayo de flexión en 3 puntos.
- Caracterización experimental del polímero termoplástico PEEK y PEEK reforzado con fibra corta de carbono en torre de caída de peso.
- Comprobación de la validez de las expresiones analíticas de la regla de mezclas directa e inversa para el cálculo de las propiedades de los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta con orientación aleatoria.
- Caracterización experimental del PEEK reforzado con fibra corta de carbono en ensayo de impacto en cañón de gas.
- Relación entre propiedades y comportamiento frente a impacto del PEEK y PEEK reforzado con fibra corta de carbono.

En este trabajo se ha llevado a cabo una intensiva búsqueda bibliográfica relativa a comportamiento mecánico del PEEK. Esto hecho deriva tanto de la necesidad de fundamentar de modo correcto la metodología a implementar en el Trabajo Fin de Grado como de la exigencia de conocer el avance del conocimiento en este campo. De este modo, en este trabajo fin de grado ha sido posible plantear un avance del conocimiento en los ámbitos de:

- Metodologías experimentales de caracterización en condiciones estáticas y dinámicas.
- Fundamentación del comportamiento del material reforzado con fibra corta.
- Modo de fallo de la interfase matriz-refuerzo en materiales termoplásticos reforzados con fibra corta.
- Modelización analítica de las propiedades de compuestos reforzados con fibra corta.

La mayor dificultad ha sido relacionar estos diferentes conocimientos para aunar el objetivo común.

### 1.3 ESTRUCTURA DEL PROYECTO

De modo coherente con los objetivos alcanzados se ha estructurado este trabajo fin de grado en los siguientes capítulos, el primero de los cuales es esta introducción.

El capítulo segundo contiene una introducción a los materiales poliméricos y materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta y sin reforzar, así como una breve descripción de las principales aplicaciones de los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados en los sectores aeronáuticos e industrial. Además, se profundiza en la mecánica de los termoplásticos reforzados con fibra corta y sus propiedades más relevantes frente a impacto.

El capítulo tercero está dedicado a la descripción de la características, aplicaciones y propiedades, así como a los modelos de comportamiento dinámico del PEEK y el PEEK

reforzado con fibra corta de carbono, los materiales elegidos en este trabajo para los ensayos experimentales.

En los capítulos cuarto y quinto se describen desde un punto de vista teórico los diferentes ensayos de caracterización convencional y de impacto.

En el capítulo sexto se describe el procedimiento experimental desarrollado en este proyecto para la realización de ensayos estáticos y dinámicos en PEEK y PEEK reforzado con fibra corta, así como los equipos, probetas y utillajes.

En el capítulo séptimo se recogen los resultados experimentales obtenidos durante los ensayos estáticos y dinámicos, así como una comparación de los resultados experimentales obtenidos en el ensayo de tracción con las predicciones de los modelos teóricos de materiales compuestos reforzados con fibra corta.

En el capítulo octavo se recogen las conclusiones obtenidas al finalizar el proyecto y las posibles líneas de trabajos futuros que se pueden desarrollar.

Finalmente se incluyen las referencias bibliográficas utilizadas para la realización del proyecto.

## CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1 MATERIALES POLIMÉRICOS

Los polímeros son macromoléculas formadas a partir de la unión de moléculas orgánicas de menor tamaño denominadas *monómeros*. El proceso por el cual se sintetiza un polímero a partir de sus monómeros se denomina polimerización.

En función de la configuración de las cadenas, los polímeros pueden presentar diversas estructuras con propiedades muy variadas, lo que les otorga una elevada versatilidad.

Los términos polímero y plástico se toman frecuentemente como sinónimos pero de hecho existe una distinción. El polímero es el material puro que resulta del proceso de polimerización y generalmente se utiliza para nombrar los materiales que poseen largas cadenas moleculares. Los polímeros puros rara vez se usan y es en la presencia de aditivos en la que se aplica el término *plástico*. Los principales aditivos usados en plásticos son los agentes de acoplamiento, fibras de refuerzo, retardantes de llama, lubricantes, plastificantes y estabilizadores [1].

Las principales propiedades que hacen de los polímeros materiales de elevado interés industrial son su baja densidad, alta relación resistencia/peso, alta resistencia a la corrosión y disolventes químicos, baja conductividad eléctrica y térmica y facilidad en los métodos de fabricación.

En la Figura 1 [2] se muestra una comparativa entre las principales familias de materiales donde se representan resistencia mecánica frente a coste y módulo de elasticidad frente a densidad.

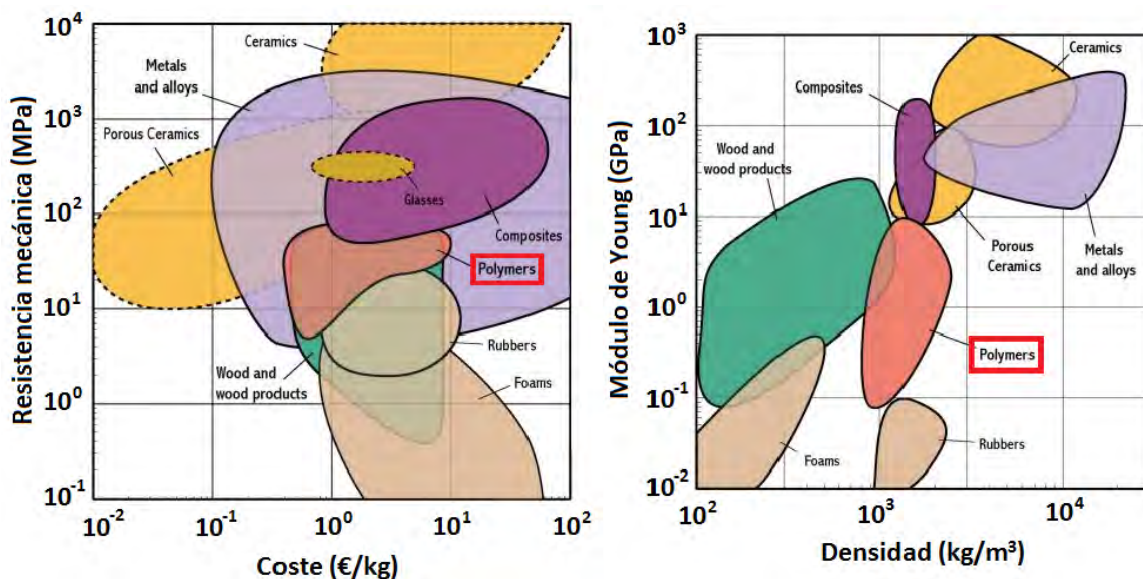


Figura 1 Comparativa entre las propiedades mecánicas de los principales materiales.

### 2.1.2 Estructura y clasificación de materiales poliméricos

Desde un punto de vista termomecánico, los polímeros pueden ser clasificados como termoestables, termoplásticos y elastómeros. Esto es así debido a que las cadenas moleculares que forman los polímeros pueden estar unidas de diversas formas y en función del tipo de enlace que se establezca se obtendrán materiales con distintas propiedades donde destaca la diferente respuesta ante cambios de temperatura.

Los polímeros termoplásticos son el grupo más extenso de materiales poliméricos. Los polímeros termoplásticos poseen una estructura en la que diferentes macromoléculas se unen entre sí por fuerzas intermoleculares de tipo Van der Waals sin existir ningún tipo de entrecruzamiento [3]. Esta débil unión dependerá de la polaridad de grupos funcionales y determinará las propiedades mecánicas y térmicas del polímero. Como característica principal, los polímeros termoplásticos se ablandan y se funden al calentarse. Al ser calentados, las fuerzas intermoleculares son debilitadas y el material se vuelve blando y flexible y como resultado, a altas temperaturas el material presenta aspecto de una mezcla viscosa. La fusión y la solidificación de estos polímeros es reversible y pueden volverse a moldear mediante la aplicación de calor y presión. Los polímeros termoplásticos se pueden clasificar según su estructura, ya que se pueden presentar en forma cristalina (estructura ordenada) o amorfa (estructura aleatoria) [3]. En general, los polímeros termoplásticos cristalinos poseen una mayor densidad debido al mayor empaquetamiento de las moléculas. Las características típicas de los polímeros cristalinos son:

- Rigidez, especialmente a elevadas temperaturas
- Posibilidad de ser reforzados de manera efectiva
- Capacidad de ser estirados
- Alta resistencia a la deformación por fluencia
- Resistencia a tensiones ambientales

Los polímeros termoplásticos destacan por su alta sensibilidad a la temperatura y velocidad de deformación. Las propiedades mecánicas de los polímeros termoplásticos disminuyen al aumentar la temperatura hasta el punto de superar la temperatura de fusión, a partir de la cual el polímero fluye como un fluido viscoso [1]. Algunos ejemplos de termoplásticos incluyen el polietileno, poliestireno, polipropileno, polimetacrilato (PMMA), nylon, poliéter éter cetona (PEEK) y polisulfona.

Entre las aplicaciones de los polímeros termoplásticos se encuentran la fabricación de elementos y componentes aeronáuticos y de automoción, equipamiento biomédico y materiales aislantes en la industria eléctrica y electrónica entre otras.

Los polímeros termoestables se forman en una reacción química consistente de dos etapas: la primera resulta en la formación de largas cadenas moleculares como en el caso de los termoplásticos. La segunda etapa de la reacción (reticulación) sucede durante la etapa de curado posterior a la polimerización bajo la aplicación de calor y presión en la que las cadenas moleculares se cruzan mediante fuertes enlaces impidiendo que el material pueda ablandarse con la aplicación de calor [1]. Los polímeros termoestables están compuestos por cadenas con

fuertes enlaces covalentes cruzados formando una reticulación tridimensional de alta resistencia y no se ablandan al calentarse pero se descomponen. Una vez que se han solidificado no pueden volver a ser moldeados. Generalmente son más resistentes que los termoplásticos aunque son más frágiles. No poseen una temperatura de transición vítrea y su resistencia y rigidez se ven menos afectadas por la temperatura y velocidad de deformación que los termoplásticos [3].

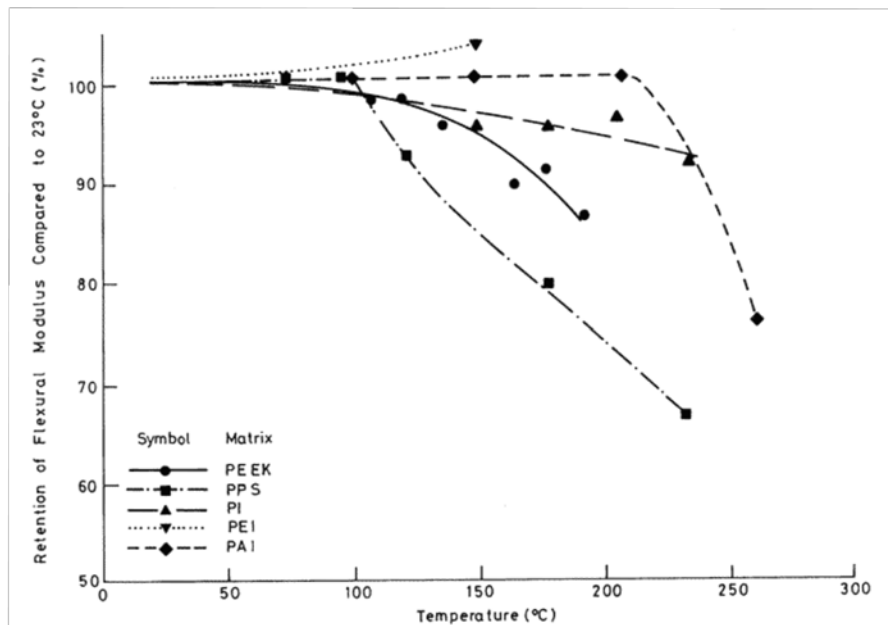


Figura 2 Variación del módulo de elasticidad con la temperatura en varios polímeros termoplásticos. A bajas temperaturas predomina un comportamiento vítreo con un alto módulo que decrece al aumentar la temperatura. A elevadas temperaturas se aprecia un comportamiento viscoelástico hasta que se supera la temperatura de fusión y el material pierde sus propiedades mecánicas [3].

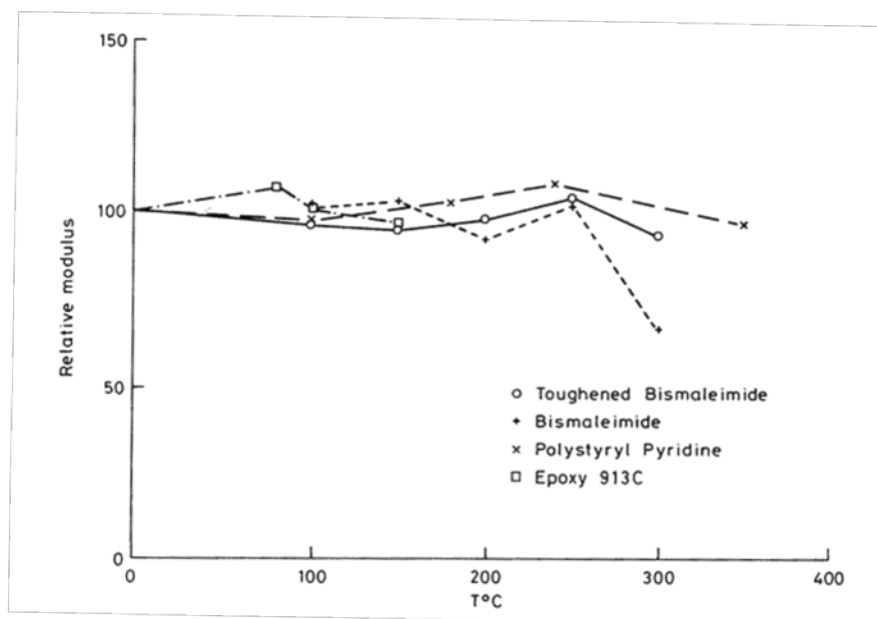


Figura 3 Variación del módulo de elasticidad con la temperatura en varios polímeros termoestables [3].

Además de su elevada rigidez, resistencia y tenacidad, estos materiales destacan por su estabilidad térmica ya que, al contrario que los termoplásticos las cadenas no fluyen y mantienen su propiedades mecánicas hasta que se degradan.

Algunos ejemplos de polímeros termoestables incluyen: resinas epoxy, poliéster, silicona y poliuretano.

Los elastómeros poseen una estructura intermedia entre los termoplásticos y los termoestables. Tienen la capacidad de sufrir grandes deformaciones elásticas sin experimentar deformaciones irreversibles, además de tener una temperatura de transición vítrea relativamente baja por lo que a temperatura ambiente las cadenas presentan una elevada flexibilidad [1]. En general, los elastómeros presentan estabilidad térmica por encima de la temperatura de transición vítrea y altos niveles de extensibilidad. Los principales elastómeros son: siliconas, poliisopreno y neopreno entre otros.

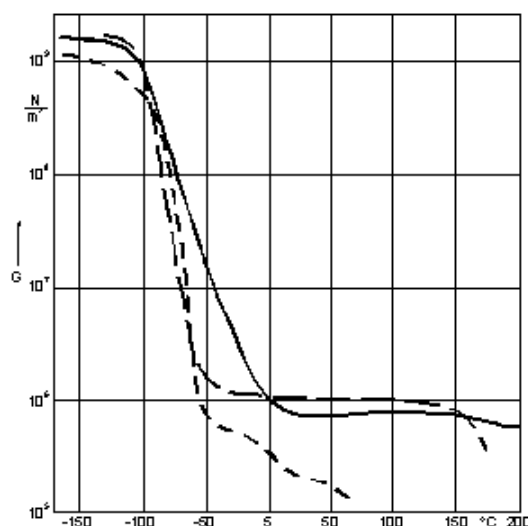


Figura 4 Variación del módulo de elasticidad con la temperatura en polímeros elastómeros [3].

La diferente respuesta térmica es el elemento que diferencia el comportamiento de los tres tipos básicos de polímeros. En cualquiera de los casos, hay que destacar dos valores críticos de temperatura en los que se producen cambios en la estructura del polímero: la *temperatura de transición vítrea* (temperatura a partir de la cual comienza a existir una cierta movilidad en la región cristalina del polímero y por debajo de la cual el comportamiento es totalmente vítreo) y la *temperatura de fusión* (temperatura a partir de la cual existe movilidad en todas las cadenas acompañada por una pérdida de cristalinidad y orden estructural otorgando al polímero un comportamiento de fluido viscoso). Es de capital importancia el conocimiento de estas dos temperaturas puesto que provocan fuertes cambios en sus propiedades.

Los polímeros, como grupo de materiales, resultan muy difíciles de clasificar desde el punto de vista de su comportamiento mecánico ya que las propiedades difieren mucho de unas familias a otras y están influenciadas por las condiciones de realización de los ensayos [4](velocidad de deformación, temperatura naturaleza química del medio, etc.).



Aparte de la división termomecánica descrita arriba (termoplásticos, termoestables y elastómeros), Carswell y Nason [5] clasificaron los polímeros en cinco categorías (Figura 5).

Los polímeros de *clase a* se caracterizan por ser blandos y débiles y tener un bajo módulo de elasticidad, un bajo límite de fluencia y un moderado alargamiento en función del tiempo. Los polímeros de *clase a* poseen un coeficiente de Poisson de 0,5 (similares a los líquidos). Los polímeros de *clase b* como el poliestireno son duros y frágiles y se caracterizan por un módulo de elasticidad alto, un módulo de fluencia poco definido, una deformación pequeña antes de la rotura y un módulo de Poisson en torno a 0,3. Los polímeros de *clase c* como el PVC plastificado tienen un bajo módulo de elasticidad, un gran alargamiento, un módulo de Poisson de alrededor de 0,5-0,6 y un punto de fluencia bien definido. Puesto que los polímeros de *clase c* se alargan desde el punto de fluencia, el área bajo la curva esfuerzo-deformación que representa la tenacidad será mayor que para la *clase b*. El PVC rígido es un buen ejemplo de los polímeros duros y resistentes de la *clase d*: estos polímeros poseen un alto módulo de elasticidad y alta resistencia a la fluencia. La curva para los polímeros duros y tenaces de la *clase e*, como por ejemplo el ABS, experimentan un alargamiento moderado antes del punto de fluencia, seguido de una deformación irreversible.

En general, el comportamiento de todas las clases está dominado por las expresiones de Hooke antes del punto de fluencia. La deformación elástica reversible antes del punto de fluencia es fundamentalmente resultado de la flexión y alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero. Posterior al límite de fluencia el mecanismo predominante es el deslizamiento irreversible de las cadenas del polímero.

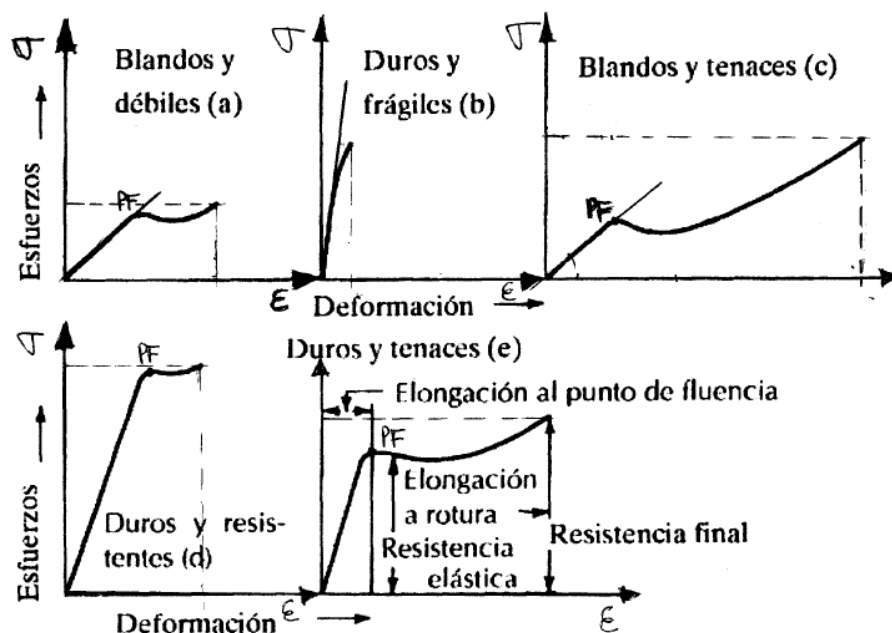


Figura 5 Curvas tensión - deformación típicas de los polímeros descritos por Carswell y Nason [4].

Los principales mecanismos de deformación de materiales poliméricos son: estiramiento de enlaces y alineación y deslizamiento de cadenas. Dichos mecanismos determinan el tipo de

deformación (elásticas, plásticas o combinación de ambas) [4]. De esta forma los polímeros lineales presentan deformaciones elásticas y plásticas, los polímeros reticulados deformaciones elásticas de baja magnitud y los polímeros entrecruzados elásticas de elevada magnitud.

En la Figura 6 [6] se puede apreciar la resistencia frente a la elongación para los diferentes tipos de polímeros y la posición relativa de ellos frente a los metales y los materiales compuestos. En la Figura 7 [6] se observa la posición de los diferentes polímeros en una grafica resistencia-densidad con respecto a los metales y materiales compuestos.

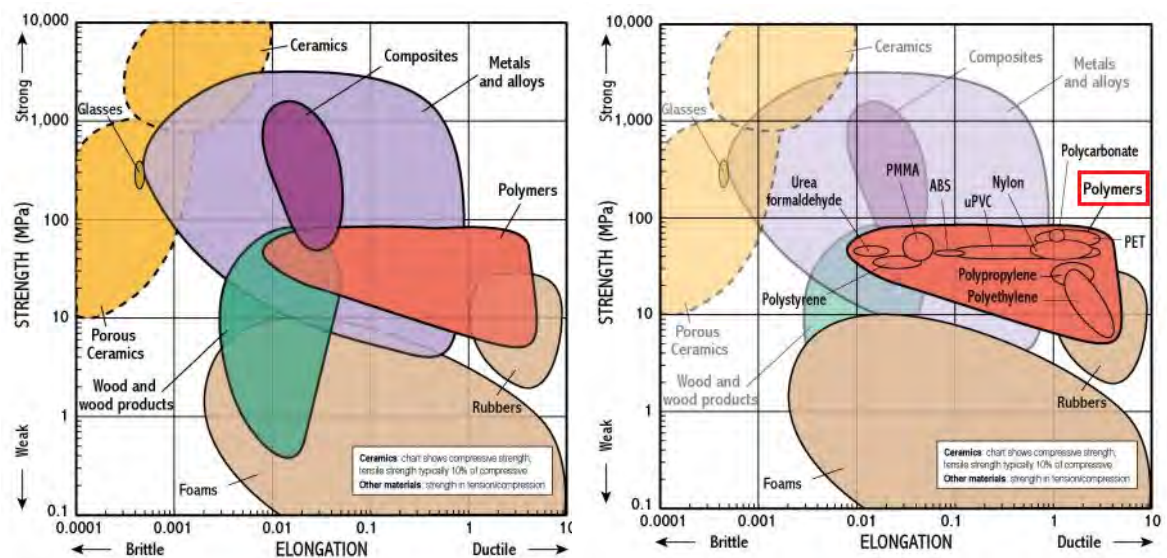


Figura 6 Comparativa entre la resistencia y la elongación de los principales materiales. Obsérvese la posición relativa de los distintos tipos de polímeros respecto a los materiales compuestos (púrpura) y metales (lila).

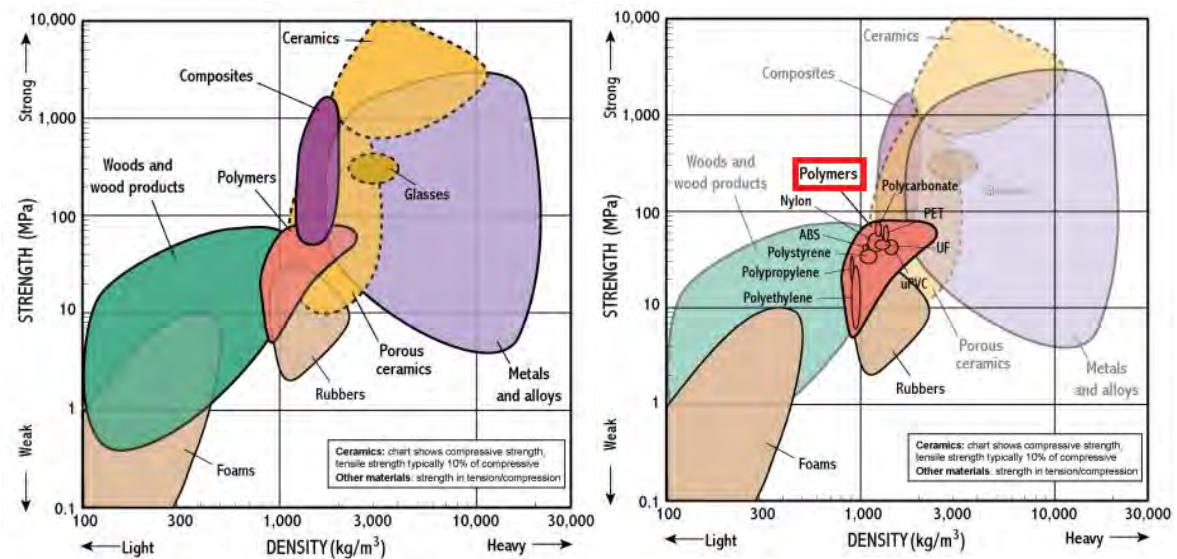


Figura 7 Comparativa entre la resistencia y la densidad de los principales materiales. Obsérvese la posición relativa de los distintos tipos de polímeros respecto a los materiales compuestos (púrpura) y metales (lila).

### 2.1.2 Mecanismos de deformación de polímeros semicristalinos

El mecanismo básico de deformación elástica en polímeros semicristalinos (Figura 8 [4]) es el enderezamiento de las cadenas moleculares en la dirección de la tensión aplicada [4]. El módulo elástico de los termoplásticos semicristalinos queda definido por las propiedades elásticas de las regiones amorfas y cristalinas además de por la microestructura

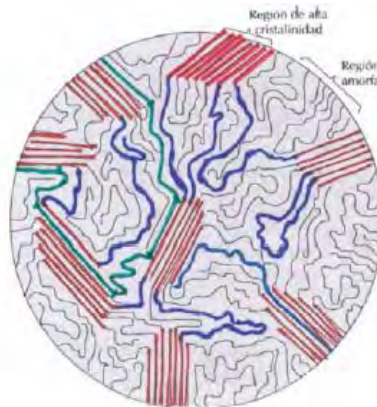


Figura 8 Polímero semi cristalino (Regiones cristalinas separadas por zonas amorfas)

Por su parte, el mecanismo de deformación elástica y plástica se describe mejor en función de las interacciones entre las láminas (lamellae) con regiones amorfas intermedias como respuesta al esfuerzo aplicado. En la Figura 9 [4] se ilustran las etapas que se presentan en el proceso de deformación elástica de un polímero termoplástico semicristalino. En la Figura 9 se muestran dos láminas plegadas y el material amorfo interlaminar antes de la deformación. En la etapa inicial de deformación (Figura 9b) las láminas deslizan unas sobre otras y la región amorfa se extiende. La deformación en esta segunda etapa se produce por cambios en las regiones cristalina y amorfa. En la región amorfa las cadenas siguen alineándose y alargándose. Además, la flexión y estiramiento de los fuertes enlaces covalentes en las cadenas de cristales laminares lleva a un aumento reversible del espesor ( $\Delta t$ , Figura 9c) de la cristalita laminar y las laminas se alinean en la dirección del esfuerzo [4].

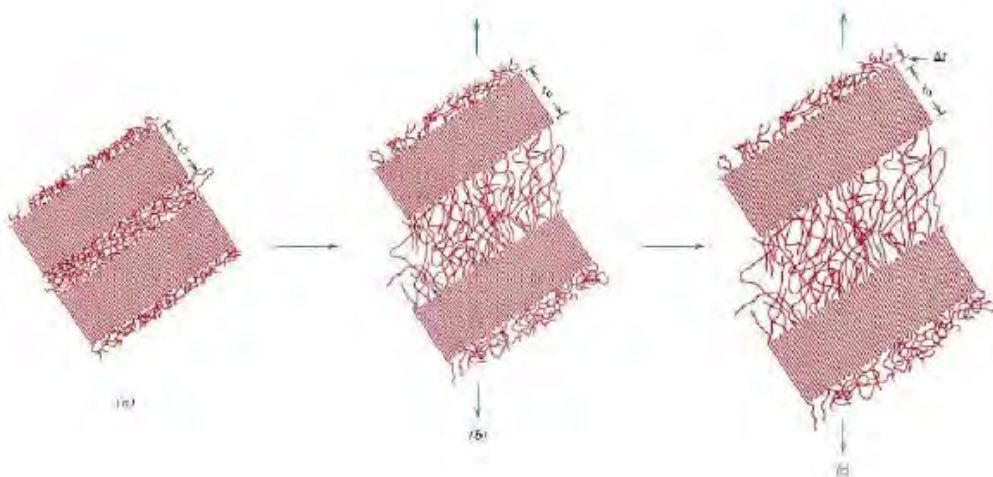


Figura 9 Etapas del mecanismo de deformación elástica de polímeros semicristalinos

Debido a que los polímeros termoplásticos semicristalinos se componen de regiones cristalinas y amorfas es posible considerarlos en cierto modo materiales compuestos y el módulo elástico puede tomarse como una combinación de los módulos de la fase cristalina y amorfa.

En la Figura 10 [4] se esquematizan las etapas de la deformación plástica en la microestructura de polímeros termoplásticos semicristalinos. Durante la etapa 3, las cadenas adyacentes a las láminas cristalinas deslizan unas sobre otras (Figura 10b), originando una inclinación de las láminas de tal modo que las cadenas plegadas se alinean en dirección a la tensión aplicada. Cualquier desplazamiento de la cadena es resistido por los débiles enlaces secundarios de Van der Waals.

En la etapa 4 se produce la separación de bloques cristalinos de las láminas que permanecen unidos entre sí por cadenas de unión (Figura 10c). En la etapa final (Etapa 5) los bloques y las cadenas de unión se orientan en la dirección de la tensión (Figura 10d). Como resultado, la deformación a tracción de polímeros semicristalinos produce una estructura de elevada orientación [4]. Este proceso se utiliza para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros.

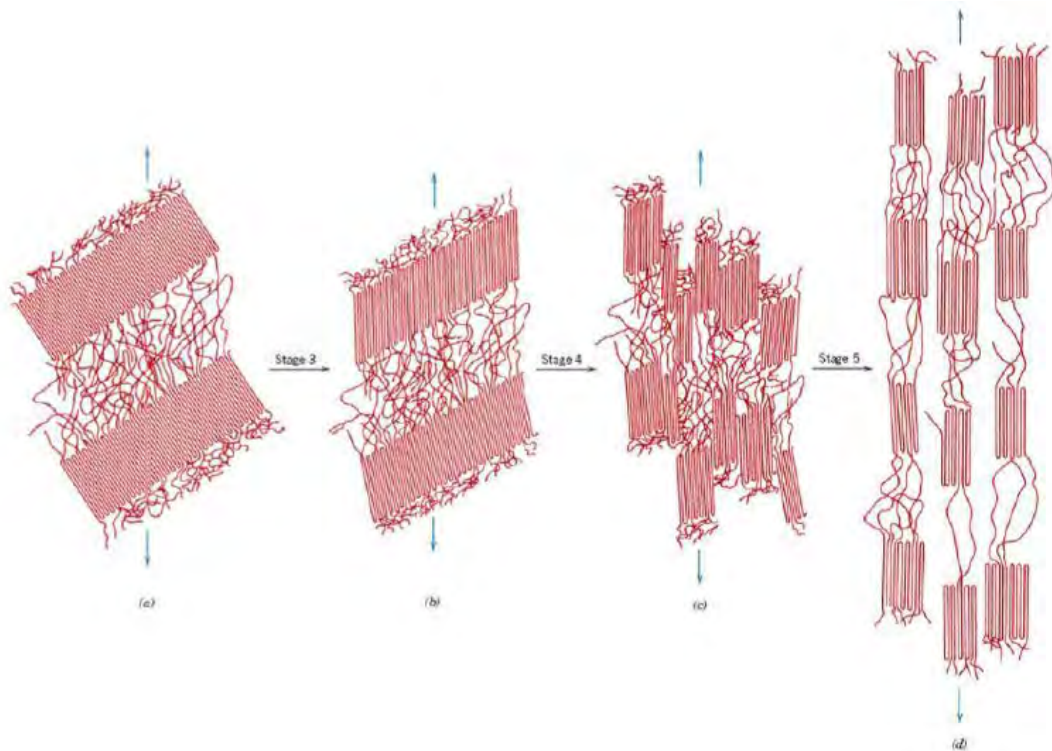


Figura 10 Etapas del mecanismo de deformación plástica de los polímeros semicristalinos.

Las características mecánicas de los polímeros semicristalinos pueden modificarse y cualquier restricción de los procesos de deformación descritos previamente resulta en un incremento de la resistencia. Por ejemplo, al aumentar el grado de entrecruzamiento de las cadenas, el movimiento relativo de estas se anula y en consecuencia aumenta la resistencia y fragilidad del polímero.



El grado de cristalinidad influye decisivamente en las propiedades mecánicas de los polímeros semicristalinos ya que este determina la cantidad de enlaces secundarios intermoleculares presentes a nivel microestructural. En las regiones cristalinas, donde las cadenas moleculares están alineadas de manera ordenada y paralela, suele haber enlaces secundarios con cadenas adyacentes. Estos enlaces secundarios suelen ser mucho menos frecuentes en regiones amorfas, donde las cadenas están ordenadas al azar [4]. De esta forma, un aumento en la cristalinidad de un determinado polímero mejora generalmente las propiedades mecánicas.

A pesar de que los enlaces intermoleculares secundarios de Van der Waals son más débiles que los enlaces covalentes primarios, los secundarios suelen ser más efectivos para inhibir la movilidad relativa de las cadenas [4]. Las propiedades mecánicas de los polímeros semicristalinos dependen en gran medida del valor de dichas fuerzas intermoleculares.

#### 2.1.4 Influencia de la temperatura y velocidad de deformación en el comportamiento de polímeros termoplásticos.

En los polímeros, más que en otro tipo de materiales la temperatura y el tiempo representan un papel fundamental que influyen de manera notable en sus propiedades. Los materiales termoplásticos son materiales viscoelásticos, lo que significa que sus propiedades mecánicas reflejan las características tanto de líquidos viscosos como de sólidos elásticos. Cuando se aplica tensión a un termoplástico, este responde exhibiendo un flujo viscoso (que disipa energía) y un desplazamiento elástico (que almacena energía) [1]. Las propiedades de los materiales viscoelásticos son dependientes del tiempo, temperatura y velocidad de deformación.

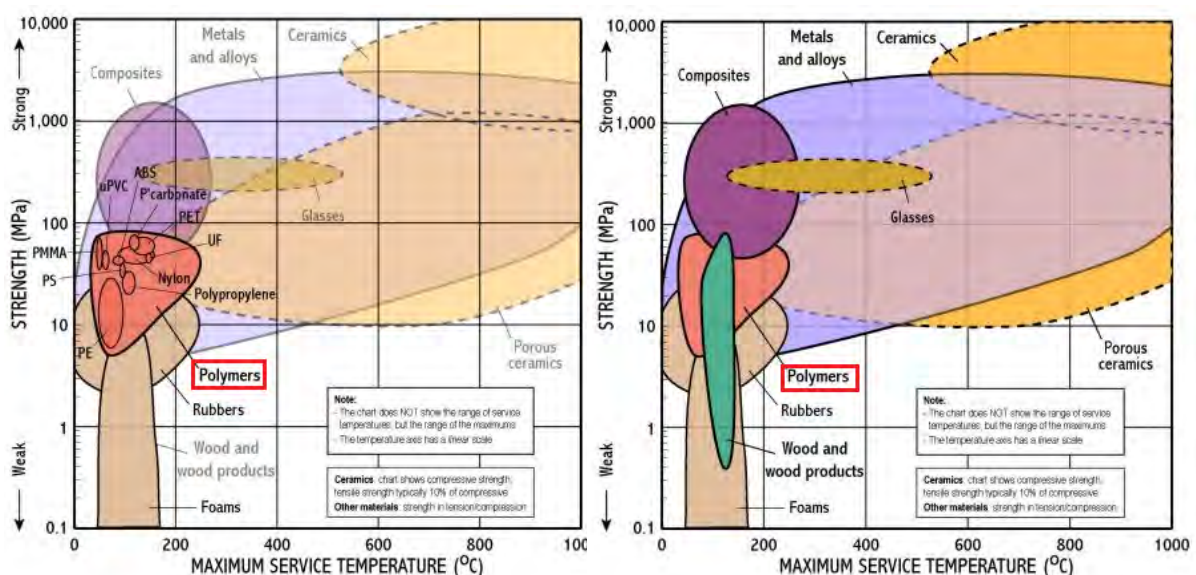


Figura 11 Comparativa de la resistencia mecánica y la máxima temperatura de servicio de los principales materiales. Nótese la posición relativa de los polímeros (color rojo) con respecto a los metales (color lila) y los materiales compuestos (color púrpura) [6].

Las curvas tensión-deformación obtenidas a partir de ensayos de tracción en probetas poliméricas son similares a las curvas de los materiales metálicos. A bajos niveles de deformación existe una región elástica mientras que a altas deformaciones se observa una relación no lineal entre la tensión y la deformación.

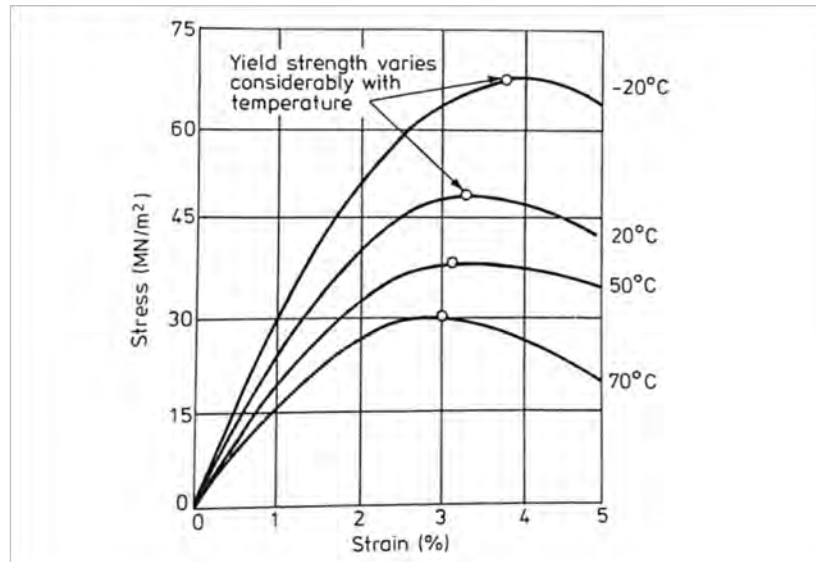


Figura 12 Efecto de la temperatura en el comportamiento tensodeformacional de polímeros termoplásticos [1].

Al igual que los metales, los polímeros termoplásticos pueden soportar deformación elástica como plástica cuando se aplica un esfuerzo. La deformación elástica se debe a mecanismos de estirado y distorsión de los enlaces de la cadena, mientras que la deformación plástica de los polímeros se produce cuando las cadenas deslizan unas sobre otras rompiendo los débiles enlaces de Van der Waals [4]. Una vez finalizado el proceso de carga, las cadenas permanecen en sus nuevas posiciones y el polímero experimenta una deformación permanente.

La facilidad con la que se produce la deformación permanente está relacionada con la viscosidad del polímero. Los polímeros con alta viscosidad requieren mayores esfuerzos para producir deformación plástica. El efecto de la temperatura en la viscosidad del polímero es idéntico que en los vidrios:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (1)$$

siendo  $\eta_0$  y  $E$  dependen de la estructura del polímero. La energía de activación  $E$  está relacionada con la facilidad con la que las cadenas deslizan unas sobre otras.

En los polímeros termoplásticos se puede apreciar que un incremento de la temperatura o una disminución de la velocidad de deformación trae como consecuencia una disminución del límite elástico y un aumento de la ductilidad.

El efecto de la temperatura en el material se ilustra en la Figura 12. Al incrementar la temperatura, el material se vuelve más flexible y para un determinado nivel de tensión, este se deforma en mayor medida. Conforme la temperatura aumenta el polímero es menos

viscoso y se deforma con mayor facilidad. A bajas temperaturas, las cadenas no deslizan y el termoplástico presenta un aspecto de sólido rígido.

Los termoplásticos presentan un comportamiento típicamente elastoplástico dúctil, experimentando un ablandamiento si se eleva la temperatura. Los polímeros termoplásticos presentan una temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , por encima de la cual muestran un comportamiento viscoso. El efecto de la temperatura en su resistencia y rigidez es similar a los metales: a mayores temperaturas ambos valores disminuyen.

Los polímeros termoplásticos destacan por su alta sensibilidad a la velocidad de deformación. Los termoplásticos sometidos a altas velocidades de deformación se muestran más rígidos que si se hubiese aplicado la misma deformación a una velocidad menor. Esto se ilustra en la Figura 13.

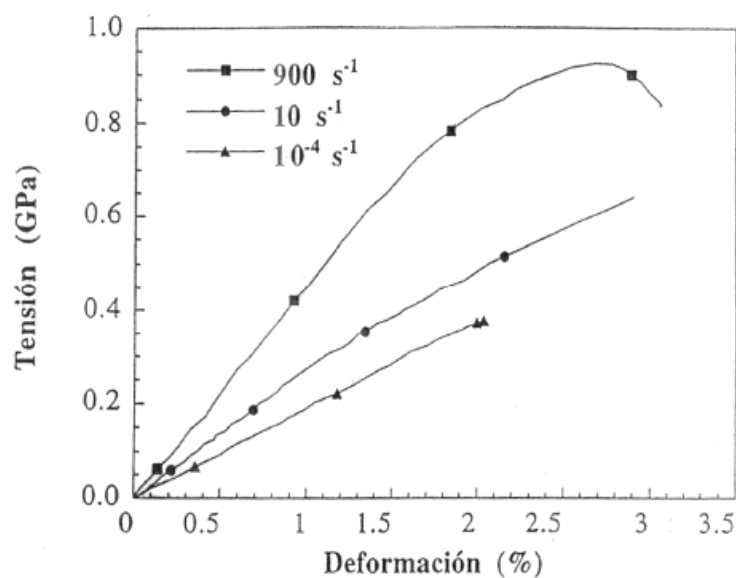


Figura 13 Influencia de la velocidad de deformación en las propiedades mecánicas de un polímero termoplástico

El efecto de la velocidad de deformación y de la temperatura sobre la tensión de fluencia para el termoplástico PMMA se muestra en la Figura 14, [4]. Un aumento de la temperatura tiene el mismo efecto que una reducción de la velocidad de deformación, lo que implica una reducción del límite de fluencia. Como termoplástico amorfo, la tensión de fluencia del PMMA se aproxima a cero cuando la temperatura se acerca a la temperatura de transición vítrea  $T_g$  (Figura 14). Los polímeros semicristalinos muestran un comportamiento similar pero la tensión de fluencia se aproxima a cero en la temperatura que se produce la fusión de los cristales ( $T_f$ ) y no en  $T_g$  [4]. La reducción de temperatura o el aumento de la velocidad de deformación, tienen el efecto de aumentar el límite de fluencia hasta un punto tal que el material no experimenta rotura de manera dúctil, sino que falla de manera frágil. Este punto se denomina la transición dúctil-frágil del material.

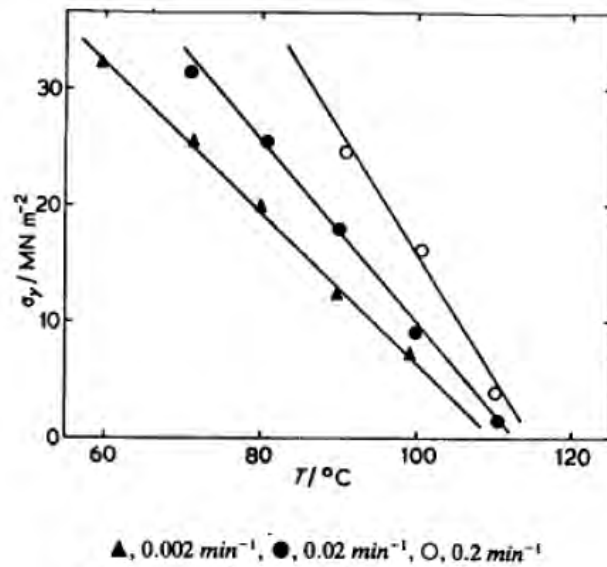


Figura 14 Variación de la tensión de fluencia del PMMA con la temperatura para varias velocidades de deformación.

La transición dúctil-frágil se define claramente a partir de la serie de curvas tensión deformación del termoplástico PMMA realizadas a temperaturas y velocidades de deformación diferentes que se muestran en la Figura 15 [4].

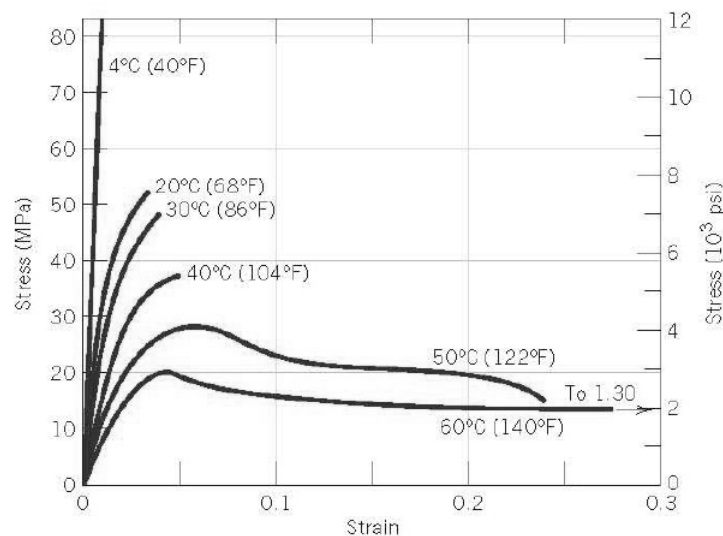


Figura 15 Efecto de la temperatura en el comportamiento tensodeformacional del PMMA.

Las características mecánicas de los polímeros son mucho más sensibles a los cambios de temperatura y velocidad de deformación que los metales. Normalmente el aumento de temperatura o la disminución de velocidad de deformación producen una disminución de la resistencia mecánica y un aumento en la ductilidad. En la Figura 16 se muestra el comportamiento del policarbonato (PC) mostrado en el trabajo de Richeton et al. [7].



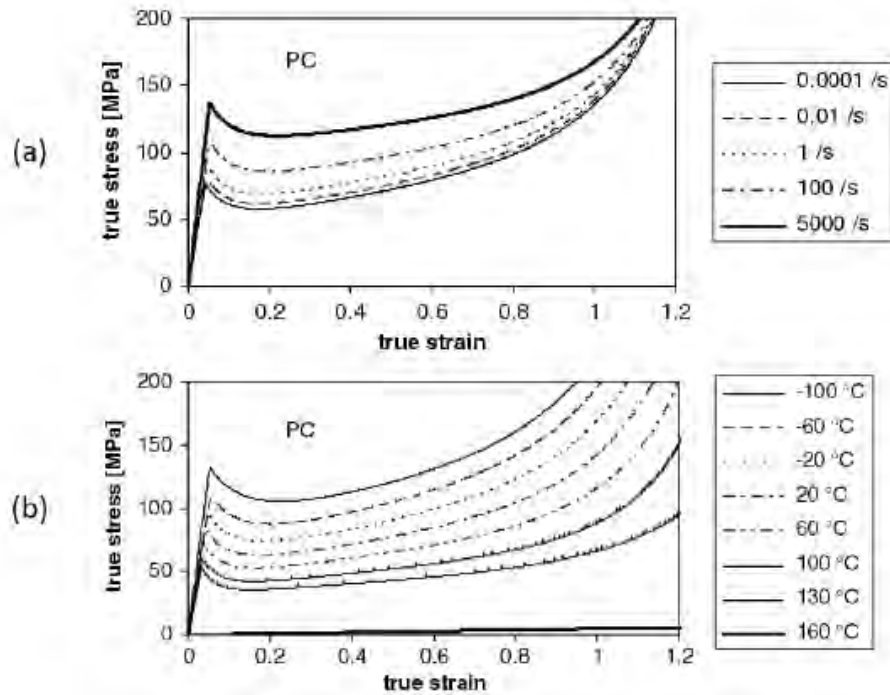


Figura 16 Curvas tensión-deformación para el policarbonato (PC): (a)  $T=25^{\circ}\text{C}$  (b)  $\dot{\epsilon}=0,01$  1/s.

Es importante tener en cuenta que en la gama de grados comerciales disponibles para un mismo termoplástico puede haber diferencias importantes en las propiedades [1]. La Figura 17 [1] ilustra las variaciones que experimentan las propiedades de diferentes grados de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). Se puede apreciar que un tipo de grado seleccionado para alcanzar una característica específica deseada (e.g. alta resistencia frente a impacto) resulta en una disminución de otras propiedades del material como la resistencia a tracción.

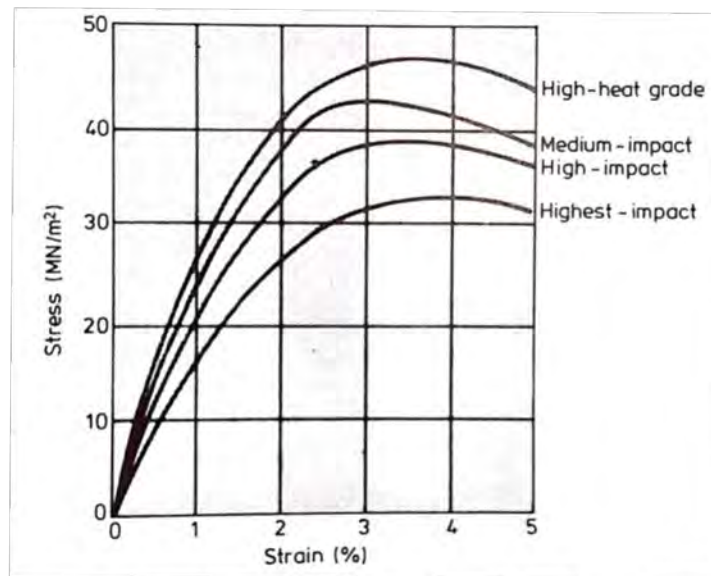


Figura 17 Efecto del grado en las propiedades del ABS.

## 2.2 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA REFORZADOS

En los últimos cincuenta años, tras los avances químicos que permitieron descubrir el nylon y el polietileno, el fuerte énfasis en la investigación de nuevos materiales ha avanzado progresivamente hacia los materiales no metálicos y especialmente la familia de los polímeros conocida como termoplásticos. Los termoplásticos simples poseen limitaciones como materiales para aplicaciones estructurales y para evitar estos problemas se ha utilizado como recurso el refuerzo mediante fibras de la matriz polimérica para proveer una familia de materiales compuestos que a partir del desarrollo de las fibras de carbono ha sido capaz de competir con los materiales metálicos en aplicaciones estructurales [7].

### 2.2.1 Introducción a los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados

La palabra “compuesto” significa “constituido por dos o más partes distintas” por lo tanto un material formado a partir de dos o más materiales distintos puede considerarse como un material compuesto. Únicamente cuando las fases constituyentes del material poseen propiedades físicas diferentes - y por consiguiente las propiedades del material compuesto difieren de las propiedades de las partes constituyentes se puede hablar de materiales compuestos [3].

Los materiales compuestos consisten en una o más fases discontinuas en el seno de una fase continua. La fase discontinua es normalmente más resistente que la fase continua y se denomina *material de refuerzo*, mientras que la fase continua adquiere el nombre de *matriz*.

Las propiedades de los materiales compuestos están fuertemente influenciadas por las propiedades, distribución e interacción de los materiales constituyentes. Para describir un material compuesto como un sistema, además de especificar los materiales que lo constituyen y sus propiedades es necesario determinar la geometría del refuerzo con respecto al sistema, que puede ser descrita mediante la forma, tamaño, orientación, distribución y concentración de las fibras entre otros [3]. La concentración se determina normalmente en términos de fracción de volumen o peso y se suele considerar como el parámetro con mayor influencia en las propiedades de los materiales compuestos. Es además una variable fácil de controlar durante la fase de producción y se usa para variar las propiedades del material compuesto.

La distribución de la concentración es una medida de la homogeneidad y uniformidad del sistema, variables importantes que determinan en qué manera las propiedades mecánicas de un volumen representativo difieren de las propiedades promedio del material. Se debe evitar la no uniformidad del sistema debido a la reducción de propiedades que conlleva ya que el fallo en materiales no uniformes se origina en puntos de baja resistencia.

La orientación del refuerzo afecta la isotropía del sistema. Cuando el refuerzo está en forma de partículas de idénticas dimensiones, el compuesto se comporta esencialmente como un material isotrópico cuyas propiedades son independientes de la dirección en la que se midan. Cuando las dimensiones de las partículas de refuerzo son desiguales, el compuesto también se comporta isotrópicamente debido a la aleatoriedad de la disposición de fibras como en el caso

los compuestos reforzados aleatoriamente con fibra corta. En algunos casos, el proceso de fabricación (moldeo de un material compuesto reforzado con fibra corta) puede inducir una orientación al refuerzo y por lo tanto cierta anisotropía. La orientación de las fibras cortas es difícil de controlar en un material compuesto y en la mayoría de los casos se asume que poseen una orientación al azar [3]. Sin embargo, en el moldeo por inyección de un compuesto reforzado con fibra se puede apreciar una considerable orientación en la dirección del flujo.

La distribución de concentración de las partículas se refiere a su relación espacial con las partículas colindantes. Las partículas pueden estar uniformemente dispuestas en el seno de la matriz a intervalos regulares de forma que no es posible el contacto entre partículas. Por otra parte, es posible imaginar una dispersión de partículas dispuestas de tal forma que formen una red con las partículas en contacto.

El tamaño y la distribución de tamaño de la fase discontinua controlan la textura del material y junto con la fracción de volumen determinan el área interfacial, que desempeña un papel importante en la interacción entre el refuerzo y la matriz.

Las fibras, dada su pequeña sección no se emplean directamente en aplicaciones de ingeniería y por ello son embebidas en una matriz para formar materiales compuestos reforzados con fibras. La matriz sirve para amarrar, transferir carga y proteger las fibras de ataques ambientales [3]. En compuestos reforzados con fibra corta, la transferencia de carga en la matriz es más crítica que en compuestos reforzados con fibra continua. Debido a estas ventajas, los materiales compuestos reforzados con fibras se han convertido en los materiales compuestos más importantes debido a su capacidad de alcanzar elevadas resistencias.

Los materiales compuestos reforzados con largas fibras se denominan *continuos* y los reforzados con fibra corta *discontinuos*. Una diferencia más allá del tamaño reside en que las propiedades de los materiales compuestos discontinuos se ven afectadas por la longitud de las fibras. En los compuestos reforzados con fibra continua debe asumirse que la carga es aplicada directamente sobre las fibras y que en la dirección principal de carga, las fibras son el principal elemento que la sustenta. Debido a ello, la principal función de la matriz no es soportar la carga sino proteger y amarrar las fibras. Como consecuencia, el modo de fallo estará controlado por las fibras [3].

Las dos características más destacables de los materiales compuestos reforzados con fibra son la relación resistencia/peso y la posibilidad de controlar la anisotropía variando la fracción de volumen de fibras. La Tabla 1 [3] muestra el módulo de elasticidad y resistencia específicos (i.e. módulo y resistencia/ peso) de compuestos reforzados con fibra y materiales estructurales convencionales.

Los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra están formados por tres elementos principales: la fibra de refuerzo, la matriz y la interfase entre ambas. Las fibras de refuerzo son más rígidas y con mayor módulo de elasticidad que el acero y es la fibra la que domina la rigidez y el módulo de elasticidad del compuesto [7].

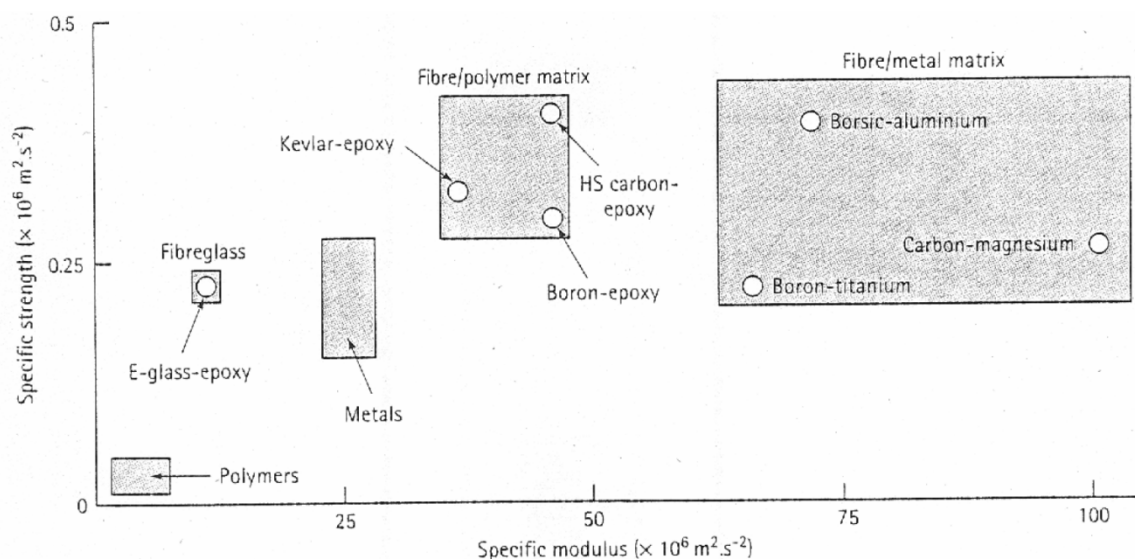
La elevada colimación de fibras proporciona el mayor efecto de refuerzo a lo largo del eje de la fibra, lo que origina que en dirección transversal el efecto de refuerzo sea menos efectivo. La matriz transfiere tensiones entre las fibras y estabiliza las fibras cuando la estructura es sometida a cargas de compresión [7]. La matriz polimérica, además, es el medio que determina los procesos por los cuales se moldea el material compuesto y durante este proceso protege a las fibras de daño por desgaste.

**Tabla 1 Propiedades de materiales estructurales convencionales y compuestos reforzados con fibra.**

Material	Fiber volume fraction ( $V_f$ ) percent	Tensile modulus ( $E$ ) (GPa)	Tensile strength ( $\sigma_u$ ) (GPa)	Density ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	Specific modulus ( $E/\rho$ )	Specific strength ( $\sigma_u/\rho$ )
Mild steel		210	0.45–0.83	7.8	26.9	0.058–0.106
Aluminum						
2024-T4		73	0.41	2.7	27.0	0.152
6061-T6		69	0.26	2.7	25.5	0.096
E-glass-epoxy	57	21.5	0.57	1.97	10.9	0.26
Kevlar 49-epoxy	60	40	0.65	1.40	29.0	0.46
Carbon fiber-epoxy	58	83	0.38	1.54	53.5	0.24
Boron-epoxy	60	106	0.38	2.00	53.0	0.19

La Figura 18 [8] muestra una comparación de las resistencias a la tracción y los módulos elásticos de diversos materiales. En la figura se puede apreciar el incremento de rigidez y resistencia específica de los compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra respecto de los metales y polímeros sin reforzar.

Normalmente, el módulo de elasticidad de la fibra es mucho mayor que la matriz y en dirección transversal a la dirección de la fibra el grado de refuerzo es mucho menor debido a la menor rigidez que presentan las fibras en esa dirección y al menor ratio de aspecto de la sección.



**Figura 18 Comparación de las resistencias a la tracción y los módulos elásticos de diversos materiales.**

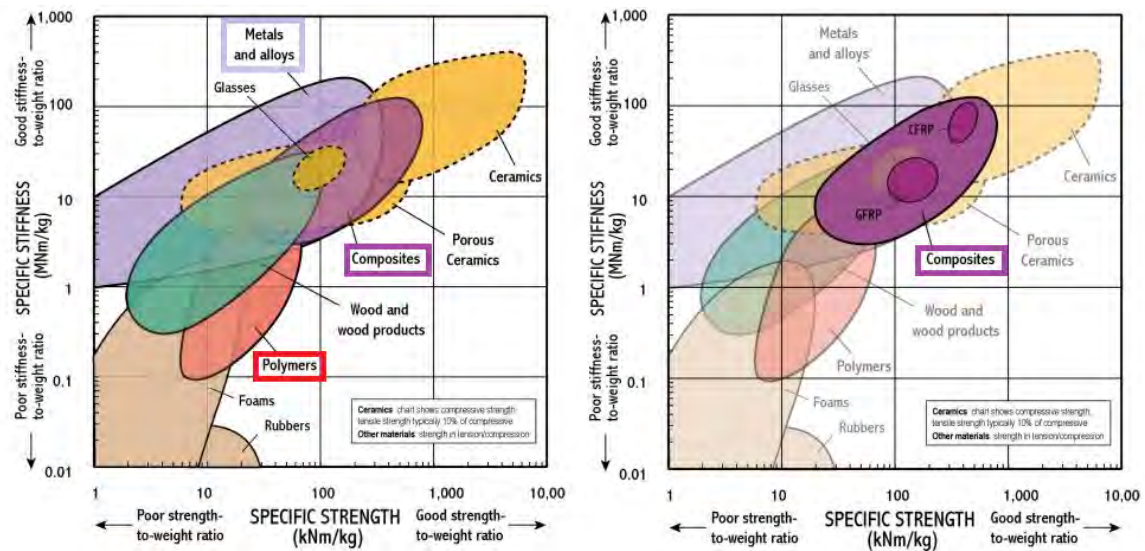


Figura 19 Comparativa entre la rigidez específica y la resistencia específica de los principales materiales.

Probablemente, el factor más importante que ha conducido al rápido desarrollo de los materiales compuestos de matriz polimérica es la reducción de peso que puede conseguirse a partir del uso de fibras de baja densidad con elevado módulo de elasticidad y resistencia específicas. La Figura 19 [6] muestra la relación rigidez específica-resistencia específica de los principales materiales. La posición relativa de los materiales compuestos respecto de los polímeros y metales indica unas mejores propiedades específicas de estos.

En comparación con los metales, los materiales compuestos tienen una densidad relativamente baja y las destacadas propiedades de los termoplásticos reforzados con fibra de carbono se deben a su rigidez por unidad de peso. La baja densidad de los materiales compuestos aumenta los espesores de las láminas y a su vez la rigidez, permitiendo a los materiales compuestos reducir un 30% el peso en comparación con estructuras de aluminio de la misma rigidez a flexión. Otra gran ventaja estructural de los materiales compuestos es su excepcional resistencia a la fatiga en comparación con metales, además de su gran resistencia a la corrosión [7].

En 1990 los materiales compuestos de matriz termoplástica representaban el 3% del mercado de compuestos de matriz polimérica para aplicaciones estructurales [7]. La mayor parte de compuestos de matriz orgánica actualmente en servicio están basados en resinas termoestables reticuladas. Cuando se introdujeron las fibras de carbono hubo varios intentos de desarrollar materiales compuestos basados en termoplásticos creando una solución polimérica de baja viscosidad e impregnando las fibras de refuerzo con la resina [9,10,11,12,13]. Sin embargo, eliminar los disolventes residuales presentaba una dificultad elevada y los materiales solubles encontraban numerosas desventajas en la industria aeronáutica, donde el uso de fluidos hidráulicos, combustibles de aviación y decapantes de pintura era habitual. No todos los compuestos termoplásticos fueron fabricados mediante procesamiento en solución, ya que también era posible intercalar las capas de fibras de refuerzo y polímero e impregnar las fibras en un proceso de moldeo de alta presión [8].

Debido a la ventaja con la que las resinas epoxy podían ser moldeadas mediante colocación manual en estructuras (hand lay-up), los compuestos termoestables se consolidaron como materiales de proptotipado y fueron traspasados gradualmente a la producción a gran escala.

Hacia el año 1980 tres problemas habían quedado patentes con los materiales compuestos basados en termoestables: su fragilidad, sensibilidad al agua y lento proceso de fabricación. Aunque era posible mejorar tanto la tenacidad como la resistencia al agua, no era posible hacerlo con las dos propiedades simultáneamente y el incremento de una desembocaba en el empeoramiento de la otra [7]. La introducción del poliéter éter cetona reforzado con fibra de carbono, un polímero semicristalino de alta temperatura ofreció la solución a los problemas de tenacidad y resistencia ambiental, con la ventaja de una elevada velocidad de procesado. Esto propició un cambio en la perspectiva y los compuestos termoplásticos se consolidaron como una plataforma para la investigación y desarrollo.

Los materiales compuestos de matriz termoplástica derivan sus propiedades en sus largas cadenas moleculares enmarañadas. El entrelazamiento de las cadenas proporciona a la matriz resistencia y actúa eficazmente como un enlace cruzado temporal. Debido a que las cadenas no están fijadas por su estructura química, estas poseen la habilidad de deslizarse recíprocamente cuando están sometidas a tensiones locales, mientras que un polímero reticulado no tiene más remedio que ser resistente o romperse de manera frágil y una cadena lineal polimérica tiene la habilidad de disipar energía mediante deslizamiento de las cadenas. Esta habilidad confiere al material la propiedad de la tenacidad [7]. Algunas cadenas poliméricas lineales también tienen la habilidad de empaquetarse en una red semi cristalina que proporciona un entrecruzamiento al sistema, elevando la resistencia. Cuando una cadena polimérica se funde, las cadenas pueden moverse libremente unas respecto de otras y se puede dar forma al polímero. A diferencia de los materiales termoestables, el proceso de moldeo de los materiales termoplásticos es puramente físico, dependiendo de la transferencia de calor, geometría y fuerzas aplicadas. La ausencia de química, necesaria acompañante en los procesos de moldeo de materiales termoestables significa que los polímeros termoplásticos pueden ser moldeados y convertidos en estructuras de forma rápida asegurando un alto nivel de calidad.

El potencial de un procesamiento rápido en las aplicaciones estructurales de los termoplásticos es de especial importancia. Los materiales compuestos termoestables de altas prestaciones poseen un ciclo de curado de varias horas; con los termoplásticos, la ausencia de química significa que las estructuras pueden ser formadas en minutos o incluso segundos [7]. Durante los primeros veinte años de su vida se creyó que los plásticos reforzados con fibra de carbono llevarían a cabo la transición de materiales aeroespaciales especializados a productos industriales generales, dadas las cantidades de capital invertido; pero a excepción del área de productos de alto rendimiento y compuestos de fibra corta, la penetración en la industria general ha sido pequeña [7]. La dificultad de conseguir esa transición es el requerimiento de una tecnología de producción en masa apropiada para materiales compuestos de altas prestaciones estructurales. Los compuestos termoplásticos de aplicaciones estructurales poseen potencial para la producción a gran escala, lo que proporcionará la metamorfosis de compuestos de alto rendimiento en productos en masa de alta calidad.

Se pueden considerar cuatro familias de resinas termoplásticas como potenciales matrices en materiales compuestos: polímeros amorfos completamente polimerizados, polímeros cristalinos líquidos, polímeros semicristalinos completamente polimerizados y polímeros de cadena lineal extensible. En la familia de las resinas de altas prestaciones todas comparten el uso de estructuras aromáticas anulares en su cadena química. Existen tres propiedades que definen el comportamiento estructural de los materiales compuestos termoplásticos: tenacidad, resistencia ambiental y procesabilidad. Una característica particular de los compuestos termoplásticos es su elevada tenacidad. La matriz también debe ofrecer protección frente a ataques de ambientes hostiles aunque no todos estos factores se pueden cumplir simultáneamente; altos valores de rigidez y tenacidad están presentes en cadenas rígidas de alto peso molecular; bajos valores de viscosidad se encuentran en sistemas flexibles de bajo peso molecular y buena resistencia frente a disolventes se encuentra en polímeros semi cristalinos.

Los primeros polímeros termoplásticos en ser considerados como matrices para materiales compuestos en aplicaciones estructurales fueron los *termoplásticos amorfos* [14]. El término amorfo implica que la cadena polimérica está orientada de manera aleatoria sin ningún grado de orden local (presente en polímeros semi cristalinos). La mayor ventaja y al mismo tiempo principal desventaja de los polímeros amorfos es que pueden ser disueltos en un gran número de disolventes industriales. Otra dificultad asociada con los disolventes es la dificultad de eliminar todos los disolventes residuales después de la pre impregnación, que resulta en la reducción de la temperatura de transición vítrea y defectos en el molde del compuesto [15,16]. Una ventaja de los polímeros amorfos es que para una temperatura de procesamiento dada, estos poseen una temperatura de transición vítrea  $T_g$  mayor que los polímeros semi cristalinos. Como regla general [17], la temperatura usual de procesamiento para los polímeros semi cristalinos es  $T_g + 200^\circ\text{C}$ , mientras que en el caso de los polímeros amorfos es  $T_g + 100^\circ\text{C}$  o incluso menor. Ya que la mayoría de los polímeros orgánicos tienen un límite en las temperaturas de procesado sobre  $420^\circ\text{C}$ , debido a la descomposición térmica, los materiales amorfos poseen un gran potencial para matrices de alta temperatura [7]. Un factor ventajoso de los materiales amorfos es que no cristalizan y por el contrario tienden a ser más débiles frente a fluencia por deformación y fatiga que los polímeros semi cristalinos. Aún así, no todas las aplicaciones estructurales requieren la resistencia ambiental de los polímeros semi cristalinos y como ejemplo la industria aeroespacial utiliza termoplásticos amorfos en aplicaciones que requieren altas prestaciones a elevadas temperaturas.

Una característica importante de los polímeros de cadena lineal es la posibilidad de orientar las moléculas mediante trabajo mecánico para proporcionar un aumento de la rigidez y resistencia en una dirección preferente.

En determinados polímeros la secuencia regular de las unidades permite a los elementos de las cadenas vecinas empaquetarse juntas en una configuración de baja energía y dirección preferente. Este empaquetamiento puede ser afectado mediante trabajo mecánico aunque normalmente se consigue calentando el polímero por encima de su temperatura de fusión. En fase sólida, estas regiones ordenadas localmente (cristales) actúan como enlaces reticulados físicos, previniendo la disolución de la red molecular en presencia de disolventes. La cristalinidad también mejora las prestaciones a elevadas temperaturas del polímero y en particular



proporciona una mayor resistencia y un mejor comportamiento en fluencia bajo carga y fatiga. El grado de cristalinidad en polímeros semi cristalinos útiles se estima entre el 5 y el 50%. Si la cristalinidad es demasiado baja, entonces los beneficios de la reticulación cruzada no serán observados; si la cristalinidad es demasiado elevada la fase cristalina restringirá severamente la capacidad de absorción de energía de las regiones amorfas y en consecuencia el polímero tendrá un comportamiento frágil. El nivel óptimo de cristalinidad de un polímero termoplástico usado como matriz de materiales compuestos está entre el 20 y el 35%.

Las ventajas de la cristalinidad son compensadas por ciertos problemas. El principal problema reside en la capacidad de impregnar las fibras con la resina, cuya naturaleza la impide disolverse con facilidad. Otras dificultades radican en el empaquetamiento de las cadenas en la región cristalina, el cual conlleva a un cambio de densidad elevado cuando el fundido se solidifica. La alta densidad de la zonas cristalinas en comparación con la fase amorfa en la cual están suspendidos los cristales implica que las regiones dispersarán la luz de forma distinta. Un factor que determina el nivel de cristalinidad es el tipo de procesado llevado a cabo: un enfriamiento rápido del fundido produce una cristalinidad baja; un enfriamiento lento o recocido cerca del punto de fusión conducirán a una cristalinidad excesiva.

### 2.2.2 Aplicaciones de los materiales compuestos de matriz termoplástica.

El uso de estructuras fabricadas a partir de materiales compuestos experimentó un notable crecimiento en la segunda mitad del siglo XX. El desarrollo y la necesidad de estructuras ligeras de alto rendimiento aseguran que la demanda de este tipo de estructuras seguirá aumentando en diferentes sectores industriales como el naval, aeronáutico o automotriz.

Las corbetas Visby (Figura 20 [17]) construidas por la empresa Kockrums para la Marina Real Sueca poseen características furtivas debidas a las líneas del barco y a los materiales utilizados en su construcción: PVC y fibra de carbono, siendo uno de los primeros buques de guerra de este tipo a nivel mundial [18].



Figura 20 Corbeta ligera Visby construida en su totalidad con fibra de carbono y PVC.



El fabricante automovilístico BMW está estudiando la factibilidad de emplear estructuras tipo sándwich en la fabricación de las estructuras de vehículos turismo para resistir cargas de impacto producidas en caso de una colisión. Audi AG está desarrollando a su vez una estructura de protección del motor fabricada a partir de material compuesto capaz de soportar los impactos producidos por cualquier objeto.

En los recientes modelos de aeronaves comerciales se observa el extensivo uso de estructuras monolíticas y estructuras de materiales compuestos en el diseño. El nuevo Boeing 787 *Dreamliner* se compone de materiales compuestos en 50% en peso y 80% en volumen [19]. La composición de materiales de la aeronave puede apreciarse en la Figura 21 [18]:

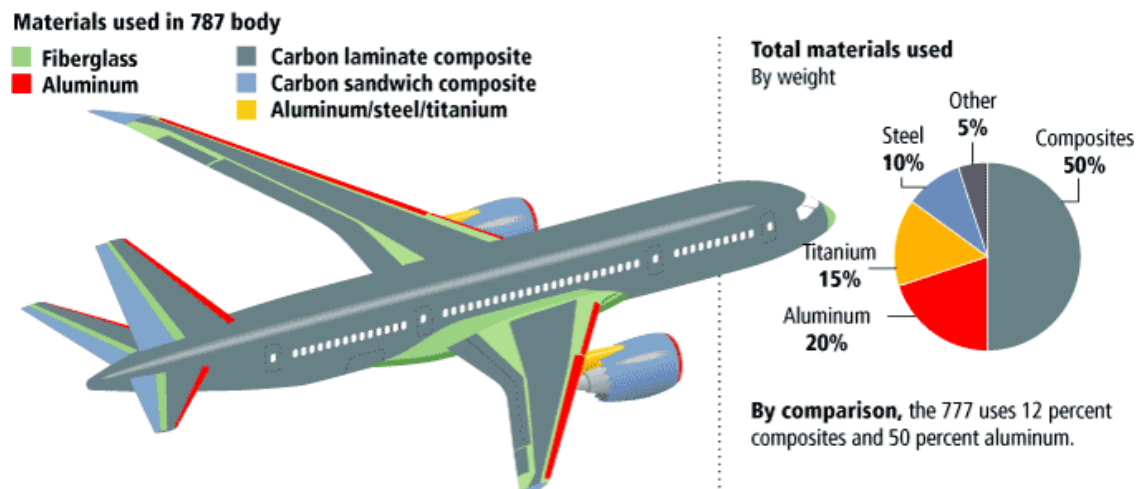


Figura 21 Distribución de materiales empleados en la construcción del Boeing 787.

La empresa Scaled Composites, propiedad de Northrop Grumman desarrolla aviones experimentales fabricados casi en su totalidad por materiales compuestos no metálicos. La aeronave Space Ship One diseñada y construida por Scaled Composites realizó el primer vuelo espacial sub-orbital tripulado de iniciativa privada en Junio de 2004 [20].



Figura 22 Scaled Composites White Knight 2 con un fuselaje de fibra de carbono [19].

### 2.2.3 Materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta

Los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta se usan cada vez con mayor frecuencia en aplicaciones de ingeniería y en bienes de consumo. Estos materiales pueden ofrecer una combinación única de propiedades o simplemente pueden ser utilizados debido a que resultan más económicos que los materiales competidores [21]. El material de la matriz es normalmente polimérico y en numerosas aplicaciones los materiales compuestos reforzados con fibra corta compiten con polímeros sin reforzar. El refuerzo de fibra mejora la rigidez, la estabilidad dimensional, la resistencia, y en el caso de muchos polímeros la tenacidad, aunque esta disminuya en polímeros que ya son tenaces en su forma no reforzada. Ventajas que proporciona el refuerzo como la resistencia a la fluencia, mejor envejecimiento y resistencia a la intemperie pueden ser cruciales en una gran variedad de aplicaciones.

Los materiales compuestos reforzados con fibra que poseen las mejores propiedades mecánicas son aquellos reforzados con fibra continua. Este tipo de materiales no puede adaptarse fácilmente a la producción de grandes series y se limitan por lo general a productos en el que las mejoras de propiedades superan su mayor coste. Esto no ocurre con los materiales compuestos de fibra corta ya que pueden ser procesados de una forma similar a la matriz. En el caso de los termoplásticos esto significa que pueden utilizarse métodos como el moldeo por inyección, permitiendo la producción en masa de componentes con formas complejas [21]. La mayor parte de los procesos provocan alineamiento de fibras, lo que a menudo es ventajoso. Las propiedades son parcialmente determinadas por la composición (fracción de volumen de fibra) y parcialmente por el método de procesado, dando lugar a un amplio rango de combinaciones de propiedades y costes.

Parte de las ventajas de los materiales compuestos reforzados con fibra derivan de la naturaleza continua del refuerzo pero en parte también es consecuencia de la alta orientación paralela de fibras. En un compuesto reforzado con fibra corta, la orientación de la distribución de fibras es mucho menos perfecta y en ocasiones aleatoria y como resultado, el grado de anisotropía es menor en compuestos reforzados con fibra continua.

Añadiendo las fibras apropiadas y controlando factores como el ratio de aspecto, la dispersión y orientación de las fibras además de la adhesión fibra-matriz, se pueden alcanzar mejoras importantes en polímeros termoplásticos.

La adición de fibras de refuerzo a los termoplásticos produce aumentos significativos en sus propiedades mecánicas. Como casi en la mayoría de materiales compuestos reforzados con fibras, tanto la resistencia como la rigidez son superiores que en la forma sin reforzar y la tenacidad con frecuencia también es mejorada. La resistencia a la fluencia y la estabilidad dimensional son mucho mayores en el polímero reforzado aunque en ocasiones las molduras fabricadas a partir de polímeros reforzados con fibras son más propensos a deformarse que los no reforzados. Además, la adición de fibras proporciona un aumento de la máxima temperatura de servicio del material. Todos estos beneficios se obtienen sin perder la moldeabilidad del material ya que pueden ser fabricados en procesos de moldeo por inyección convencionales con herramientas diseñadas para polímeros sin reforzar [21]. Normalmente no

se realiza ningún intento de controlar la colocación de las fibras y la distribución de orientaciones no es ideal pero en conjunto es generalmente favorable aunque no óptima.

El moldeo por inyección permite una rápida producción de componentes con formas complejas y los moldes termoplásticos reforzados son usados en un gran rango de aplicaciones. Ejemplos son los engranajes o ejes cardan.

### *2.2.3.2 Componentes de los compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta*

#### 2.3.3.2.1 Polímeros termoplásticos

Debido a que las fibras por sí solas no pueden transmitir cargas, estas poseen limitadas aplicaciones en la ingeniería. Cuando las fibras son embebidas en una matriz para formar un compuesto, la matriz ayuda a amarrar las fibras, transferir carga a las fibras y proteger a las fibras de ataques ambientales. La matriz posee una fuerte influencia en varias propiedades mecánicas del compuesto como el módulo de cortadura, resistencia y propiedades de compresión. Las propiedades físicas y químicas de la matriz como la temperatura de fusión, viscosidad o reactividad influyen la elección de la matriz y el proceso de fabricación [3].

Los polímeros son los materiales más usados como matrices en materiales compuestos debido a su bajo coste, facilidad de procesado, buena resistencia química y bajo peso específico.

El refuerzo mediante fibra corta puede ser usado para mejorar las propiedades de polímeros termoplásticos amorfos como el policarbonato, poliéter sulfona, polietileno tereftalato. Los termoplásticos cristalinos sin reforzar son normalmente translúcidos u opacos y la adición de fibras es rara vez restringida por requerimientos en las propiedades ópticas. Los polímeros reforzados con fibra corta más comunes son el propileno y los nailon (generalmente nailon 6,6 y nailon 6). Para elevados rendimientos, los materiales compuestos termoplásticos más comunes son el poli(éter éter cetona) (PEEK) o el poli(éter cetona) (PEK). La combinación del refuerzo mediante fibras y la propia capacidad de refuerzo del cristal líquido produce un material compuesto especialmente rígido.

#### 2.3.3.2.2 Fibras de refuerzo

Las fibras de refuerzo son la espina dorsal de los materiales compuestos de aplicaciones estructurales [7]. La elevada rigidez y resistencia de estas fibras proporcionan las propiedades mecánicas características de compuestos avanzados. Los requisitos que las fibras deben cumplir para poder ser empleadas en compuestos termoplásticos estructurales incluyen que deben ser rígidos, con un módulo superior a  $50G/Nm^2$ , deben mostrar resistencia frente a disolventes y resistir las temperaturas del procesado, que pueden superar los  $400^{\circ}C$  [7]. Desde que los materiales compuestos comenzaron a ser empleados en aplicaciones estructurales ligeras, el camino se enfocó hacia la búsqueda de compuestos de baja densidad y de altas propiedades específicas (i.e. elevada rigidez por unidad de peso)[7]. Las principales fibras utilizadas en materiales termoplásticos son: fibras orgánicas basadas en polímeros aromáticos

rígidos; fibras inorgánicas y fibras de carbono o grafito. La consecución de una alta resistencia y rigidez implica una fuerte unión interatómica e intermolecular. Esto se alcanza mediante fibras de carbono y fibras orgánicas por su estructura altamente orientada y en el caso de fibras inorgánicas y amorfas como el vidrio dependen de su red morfológica tridimensional.

Una gran mayoría de los materiales son más rígidos y resistentes reforzados con fibra que en la forma original. Un elevado ratio de aspecto de las fibras (ratio longitud/dímetro) permite una transferencia de carga efectiva a través de la matriz a las fibras [3].

Los materiales de moldeo son suministradas normalmente en forma de gránulos con las fibras ya mezcladas dentro del polímero, en una concentración en el rango del 10-40% en peso, que corresponde aproximadamente entre el 5-20% en volumen, dependiendo de la densidad del polímero y las fibras. Los gránulos son normalmente cilíndricos con una longitud de entre 3-5 mm y  $\approx 3$  mm de diámetro. La longitud de las fibras se degrada considerablemente durante el procesado [22,23,24,25] aunque la longitud residual de las fibras continua proporcionando un refuerzo útil. Las fibras de vidrio son las fibras más empleadas para refuerzo de termoplásticos, ya sea en compuestos de fibra corta como continua gracias a sus buenas propiedades y de las ventajas que proporcionan en relación a su coste. Las fibras de carbono poseen mayor rigidez y resistencia y su sustitución por fibra de vidrio solo produce ligeras mejoras en las propiedades del material compuesto debido al dominio de las propiedades de la matriz. Es por ello que el refuerzo de fibra de carbono se utiliza en aplicaciones donde la necesidad para un elevado rendimiento sobrepasa la necesidad de controlar los costos como en componentes para la industria aeroespacial o equipamiento deportivo especializado. Las fibras metálicas pueden ser empleadas para proporcionar conductividad eléctrica y se emplean en carcasas de ordenadores y otros dispositivos eléctricos que requieren protección contra interferencias electromagnéticas y descargas electrostáticas. Respecto a las fibras cerámicas no se han encontrado ventajas como refuerzo para materiales termoplásticos. Existe un gran número de polímeros con temperaturas de procesado lo suficientemente baja para usar fibras de cristal polimérico líquido liotrópico como las poliamidas aromáticas (e.g. poliparafenileno tereftalamida, Kevlar) pero el coste de estos materiales rara vez está justificado excepto cuando se usan como fibras continuas cuando se les puede obtener un beneficio máximo.

#### *2.3.3.2.1 Fibras orgánicas*

Las fibras orgánicas más usadas en compuestos estructurales son las fibras de aramida. Las fibras convencionales de esta familia poseen un módulo de 124 GPa que, combinado con su baja densidad ( $1450 \text{ Kg/m}^3$ ) proporciona una elevada rigidez y resistencia específica [7]. A pesar de su elevada resistencia y rigidez en tracción, las fibras poliméricas con alta orientación son relativamente débiles en torsión y compresión debido a su estructura microfibrilar [26]. Una segunda debilidad en el contexto de matrices termoplásticas es el potencial que poseen para degradar la resistencia de las fibras debido a las altas temperaturas de procesado. Las fibras de aramida son importantes en aplicaciones donde la resistencia frente a impacto es crítica pero no el rendimiento a compresión.

#### *2.3.3.2.2.2 Fibras inorgánicas*

Las fibras inorgánicas más utilizadas son las fibras de vidrio, siendo además el material de refuerzo de mayor antigüedad en componentes estructurales. Las fibras de vidrio convencionales poseen un coste de fabricación bajo en relación a las demás fibras para refuerzo de termoplásticos, lo que las convierte en la primera elección de fibras de refuerzo en cualquier aplicación. La estructura isotrópica de las fibras implica que no muestran debilidad en compresión ni en torsión a diferencia de las fibras de alta orientación molecular [7]. Además, su alta deformación de rotura las hace competitivas frente a las fibras de aramida donde la absorción de energía es un factor importante. Uno de los primeros usos de fibras de vidrio en compuestos estructurales fue gracias a sus propiedades dieléctricas, lo que las convertía en materiales ideales para radomos [27]

Se utilizan básicamente dos tipos de vidrio: el vidrio E (eléctrico) y el vidrio S (de alta resistencia). El vidrio E (52-56%  $\text{SiO}_2$ , 12-16%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16-25%  $\text{CaO}$ , y 8-13%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) es el más común y barato y generalmente se emplea como fibra continua. El vidrio S (65%  $\text{SiO}_2$ , 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 10%  $\text{MgO}$ ) [45] es más resistente y caro, por lo que se utiliza en aplicaciones más específicas como la industria aeroespacial.

Las fibras de vidrio poseen dos principales problemas en materiales estructurales: son pesadas y es difícil obtener buena adhesión entre la matriz y las fibras. El problema de la alta densidad es una característica común de todas las fibras inorgánicas y no hay mucho que pueda hacerse al respecto mientras que el problema de la adhesión en la intercara de las fibras de vidrio se puede solventar mediante el uso de agentes de acoplamiento.

Los monofilamentos de boro fueron unos de los primeros agentes de refuerzo en compuestos estructurales gracias a su elevadísima resistencia en compresión [28], pero su elevado coste en relación a las fibras de carbono ha restringido drásticamente su uso.

Recientemente ha resurgido el interés en las fibras cerámicas. Aunque actualmente su coste es superior al de las fibras de carbono y de vidrio [7], las fibras cerámicas poseen las propiedades disponibles en las fibras inorgánicas ya que combinan buenas propiedades dieléctricas con una elevada rigidez.

#### *2.3.3.2.2.2 Fibras de carbono*

Los materiales de fibra de carbono son más resistentes y tenaces, pesan menos, resisten mejor la corrosión y pueden aplicarse a temperaturas más elevadas. Por el contrario, son mucho más caros y normalmente sólo se preparan materiales de fibra corta. La fibra de carbono es un material excepcional para aplicaciones de fatiga ya que es el único material conocido cuyas propiedades mecánicas apenas son sensibles a la aplicación de cargas cíclicas. En lo que se refiere a condiciones estáticas sus propiedades son muy elevadas tanto en fibras de alto módulo o de alta resistencia. Su densidad varía entre 1,7 y 2,1  $\text{Kg/m}^3$ , lo cual implica que sus propiedades mecánicas específicas (por unidad de peso) sean excepcionalmente elevadas.

Los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono se utilizan en la industria del automóvil y aeronáutica con el objeto de reducir peso en componentes estructurales.

La fibra de carbono proviene fundamentalmente de la calcinación (carbonización + grafitización) del poliacrilonitrilo (PAN). El poliacrilonitrilo (PAN) es el precursor más común empleado actualmente para producir fibras de carbono. El PAN es hilado mediante la técnica de hilado húmedo. Las fibras se estabilizan al aire a temperaturas de 200 a 300°C mientras son alargadas para introducir orientación molecular requerida para alcanzar un alto módulo. Posteriormente las fibras son carbonizadas a temperaturas superiores a 1000°C en nitrógeno. El módulo axial se incrementa con el tratamiento térmico de temperatura.. Las fibras de carbono también pueden prepararse mediante la deposición química de vapor (CVD).

Las fibras de carbono son las predominantes en la producción de refuerzos de elevado módulo y resistencia en la fabricación de compuestos basados en termoplásticos de alto rendimiento. En su forma de grafito, los átomos de carbono están dispuestos en forma de capas hexagonales con un elevado empaquetamiento en los planos de las capas [3]. La fuerte unión entre los átomos de carbono en el plano de las capas resulta en una elevada resistencia. Por el contrario, las débiles fuerzas de van der Waals entre las capas colindantes resulta de una menor resistencia en esta dirección [3]. El término “fibras de grafito” hace alusión a fibras con un contenido de carbono del 99% mientras que las “fibras de carbono” se refieren a fibras con un contenido de entre el 80-95%. El contenido de carbono depende del tipo de tratamiento térmico empleado.

Las fibras de carbono consisten en fibrillas entremezcladas de grafito con una estructura turbostrática [7]. Las fibras de carbono se comportan como materiales frágiles y su resistencia depende de sus estructuras internas y de la presencia de defectos. Además de las propiedades mecánicas, las fibras de carbono tienen un coeficiente de expansión térmica ligeramente negativo ( $-1 \cdot 10^{-6}$  por °C a lo largo del eje de la fibra [62]). El coeficiente de expansión térmica (CTE) de las fibras de carbono posee una importante variación no lineal con la temperatura. El resultante bajo coeficiente de expansión térmica en materiales compuestos reforzados con fibra de carbono es de especial interés en aplicaciones estructurales que requieran alta estabilidad dimensional. Otras propiedades de las fibras de carbono incluyen alta conductividad eléctrica y térmica [29]. La conductividad térmica aumenta conforme lo hace la perfección de los cristales. Las fibras de carbono poseen una estabilidad relativamente baja a la termo oxidación, pues el análisis termogravimétrico de las fibras de carbono en aire muestra un comienzo de la degradación a partir de 500°C.

Los recubrimientos resistentes a la oxidación tales como el óxido de boro o el carburo de silicio se pueden aplicar sobre la superficie de la fibra de carbono si se desea elevar la estabilidad a la termo-oxidación. En atmósfera inerte o en nitrógeno las fibras de carbono pueden soportar temperaturas mucho más elevadas. Pueden ser intercaladas con halógenos y con algunos metales alcalis como el Na, K, Y C's para inducir a las fibras algún tipo de propiedad como la conductividad eléctrica.

El potencial de confeccionar un módulo de elasticidad y una resistencia a medida han convertido a las fibras de carbono en el sistema de refuerzo más usado en compuestos estructurales de alto rendimiento.

Cabe destacar también la presencia de porosidad interna en las fibras de carbono en torno al 10%. [7]. Estos poros se deben a defectos en la estructura y afectan negativamente a la resistencia de las fibras.

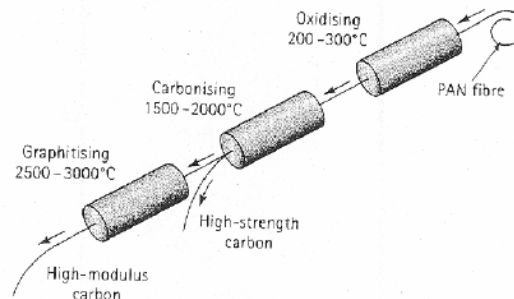


Figura 23 Fabricación de fibras de carbono [7].

A partir de las temperaturas del procesamiento se han identificado tres tipos de fibras de carbono:

- Fibra de carbono de alto módulo (High modulus): la que presenta mayor rigidez y la que requiere mayor temperatura en el procesamiento.
- Fibra de carbono de alta resistencia (High strength): es la fibra más fuerte y se carboniza a la temperatura que proporciona la mayor resistencia a tracción.
- Fibras de carbono de módulo intermedio: la rigidez es menor que en las anteriores. Este tipo posee la temperatura más baja de procesamiento.

La fibra de carbono se distingue por sus características específicas elevadas. Las fibras de alto módulo tienen un módulo específico 70 veces superior al de aleaciones de aluminio. Las fibras de carbono no presentan plasticidad pues el límite de rotura coincide con el límite elástico.

Tabla 2 Propiedades de las principales fibras de refuerzo de polímeros termoplásticos [93].

Fibres	Density kg/m <sup>3</sup>	Modulus GN/m <sup>2</sup>	Strength MN/m <sup>2</sup>	Diameter µm
ORGANIC FIBRES				
Aramid	1,450	124	3,600	12
INORGANIC FIBRES				
E Glass	2,600	73	3,400	17
S-2 Glass	2,490	87	4,500	10
γ-Alumina	3,250	210	1,800	20
CARBON FIBRES				
High strength	1,780	227	3,600	7
Intermediate modulus	1,800	303	5,500	5
Ultra high modulus	2,150	724	2,200	10



Las propiedades más relevantes de las fibras de carbono son su alta resistencia y rigidez específicas, excelente comportamiento a fatiga, alto amortiguamiento estructural, insensibilidad a la corrosión, expansión térmica nula y facilidad de obtención de formas complejas. Tienen los inconvenientes del coste, baja resistencia al impacto de baja energía, baja resistencia interlaminar, ausencia de deformación plástica, procedimientos de fabricación complejos y sensibilidad a efectos medioambientales como el vacío, humedad y radiación.

La Tabla 2 [93] muestra una comparativa de propiedades de las principales fibras de refuerzo de polímeros termoplásticos.

### 2.3.2.3 Interfase fibra-matriz

La adherencia entre la fibra y la matriz debe ser máxima tanto para evitar su deterioro (arrancado), como para que la transmisión de la carga desde la matriz a las fibras sea óptima. Generalmente, la adhesión entre las matrices poliméricas y las fibras es buena. No obstante, pueden emplearse recubrimientos para las fibras que mejoran la adhesión a la matriz. El comportamiento a fractura también depende de la resistencia de la interfase: una interfase débil da como resultado un material con baja rigidez y resistencia pero con alta resistencia a la fractura mientras que una interfase fuerte resulta en un material rígido y resistente pero con baja resistencia a la fractura.

La adhesión fibra-matriz depende completamente del proceso de fabricación del material compuesto. En algunas etapas del proceso de fabricación del material compuesto, la matriz se comporta como un líquido para extenderse por la superficie sólida de las fibras. Una óptima impregnabilidad hará fluir a la matriz completamente sobre la superficie de refuerzo y eliminará el aire existente.

### 2.3.2.4 Agentes de acoplamiento

Los agentes de acoplamiento (coupling agents) son frecuentemente empleados para mejorar la adhesión entre las fibras y la matriz polimérica. Los agentes de acoplamiento más conocidos son los silanos, que pueden unirse tanto a las fibras inorgánicas o minerales de refuerzo y al polímero orgánico. La superficie de las fibras normalmente poseen grupos hidróxilos a los cuales el agente se adhiere, formando un enlace con la matriz polimérica. La inclusión de los agentes de acoplamiento normalmente produce una mejora significativa en rigidez y resistencia. Los agentes también modifican la resistencia a la flexión, aumentándola desde 10 al 90% [30].

### 2.2.3.3 Procesado: Moldeo por inyección

El principal método de fabricación de termoplásticos reforzados con fibra corta es el moldeo por inyección. La mayoría de máquinas de moldeo por inyección son del tipo de tornillo recíproco en el que el polímero es fundido gracias a calentadores eléctricos en la camisa



mientras avanza por el tornillo de Arquímedes. Cabe mencionar que cuando las fibras son introducidas en el termoplástico, las propiedades del fundido se ven modificadas y la conductividad del fundido se incrementa debido a la presencia de fibras. Otro punto a considerar es el hecho de que las propiedades de los termoplásticos reforzados con fibra corta dependen de la longitud de las fibras y de la orientación, y pueden ser afectadas por las condiciones de moldeo [3]. Es importante que ambos parámetros estén controlados bajo unas condiciones de moldeo apropiadas.

La materia prima empleada en el moldeo por inyección de termoplásticos reforzados es un compuesto de moldeo de la matriz y la fibra en forma peletizada [3]. El proceso de composición se lleva a cabo de forma separada previo al moldeo por inyección. El método de la composición se propone lograr lo siguiente:

1. Encerrar totalmente cada fibra en la matriz.
2. Establecer una dispersión uniforme de las fibras en el interior de la matriz.
3. Minimizar las roturas de fibras, así un ratio de aspecto elevado (ratio longitud de la fibra/diámetro de la fibra) se mantenga para una transferencia de carga efectiva.

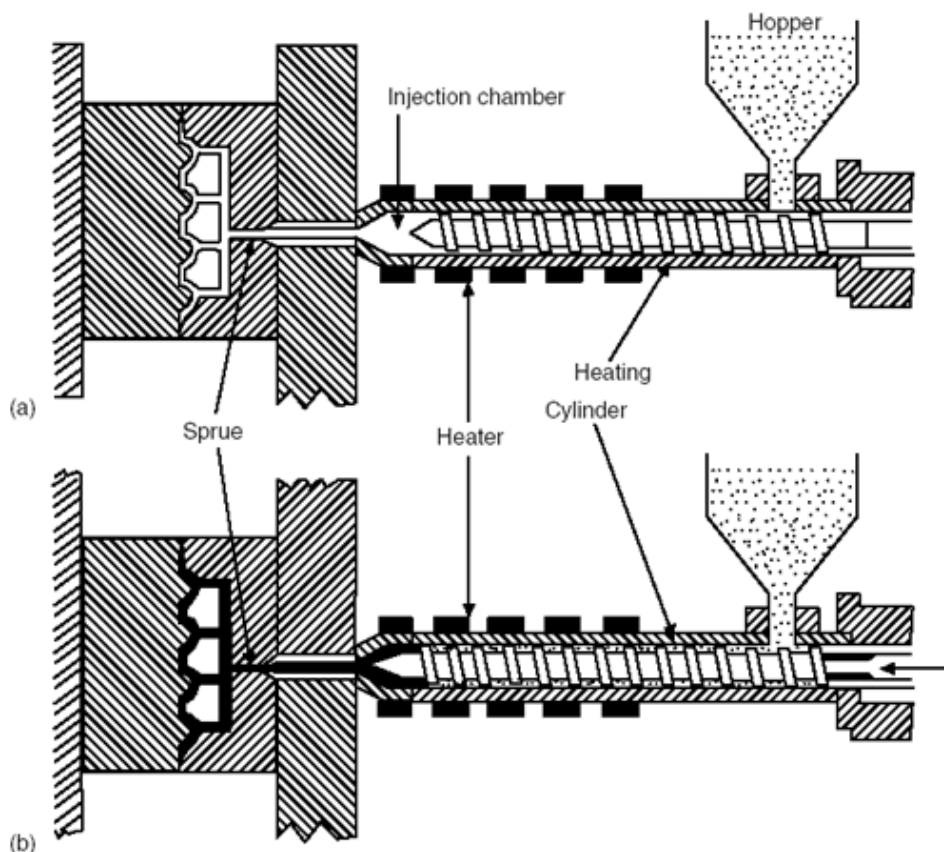


Figura 24 Sección transversal de una máquina de moldeo por inyección mostrando el tornillo (a) en posición replegada y (b) en posición de inyección [3].

El material en forma de gránulos es introducido en la tolva y se deposita en un extremo del tornillo, el cual tiene un movimiento de vaivén dentro de la camisa durante la parte de inyección del ciclo de producción. Durante la fase de plastificación, el extremo de salida está sellado por una válvula que evita el regreso del flujo durante la inyección. Cuando se completa

esta etapa se inicia la inyección se abre la válvula de sellado, el tornillo detiene su giro y se le aplica presión que lo convierte en un pistón mecánico que impulsa el material fundido acumulado a través de una boquilla que conecta con el molde. El tornillo permanece adelantado, manteniendo la presión hasta que el polímero fundido entra en el molde. En esta etapa de retención se mantiene la presión mientras el material se enfría para evitar la contracción. El tornillo permanece adelantado, manteniendo la presión hasta que el material del orificio para inyección se ha solidificado y el tornillo comienza a girar y a retroceder, volviendo a repetirse el ciclo.

Los termoplásticos reforzados con fibras comerciales son diseñados para ser usados en máquinas estándar de moldeo por inyección (Figura 24) y que trabajan satisfactoriamente a temperaturas, presiones, ratios de inyección y tiempos similares a aquellas que usan termoplásticos sin reforzar. Sin embargo hay diferencias entre los materiales reforzados con fibra y los no reforzados. En primer lugar debe considerarse que el carácter abrasivo de las fibras cortas pueda causar desgaste a los instrumentos de la máquina de inyección y debe tenerse en cuenta a la hora de seleccionar el material para el producto. En segundo lugar, es prudente intentar minimizar la degradación del tamaño de las fibras con unas condiciones de diseño y operación de la maquinaria adecuadas [21].

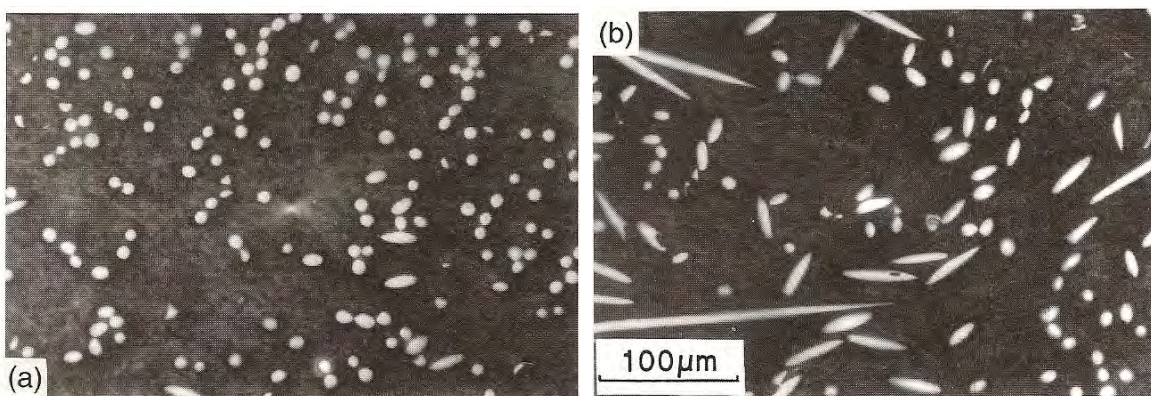
#### *2.2.3.4 Morfología de termoplásticos reforzados con fibras mediante moldeo por inyección*

Los termoplásticos sin reforzar moldeados por inyección generalmente contienen una estructura multicapa [21]. Los polímeros vítreos moldeados por inyección contienen normalmente una morfología de piel-núcleo (skin-core morphology). Esto es debido a que la superficie se enfría a mayor velocidad cuando el polímero fundido entra en contacto con la pared del molde, mientras el material en el interior se enfría a una velocidad muy inferior debido a la baja conductividad térmica del polímero. El enfriamiento en la superficie es normalmente demasiado rápido para permitir el retroceso de las moléculas que han sido orientadas durante el llenado del molde. Por consiguiente en las zonas cercanas a la superficie, la orientación molecular inducida por el flujo es mantenida en un estado de “congelación”[21]. En el interior, el enfriamiento sucede lo suficientemente despacio como para permitir a las moléculas retroceder significativamente y en consecuencia, el núcleo está caracterizado por un menor grado de orientación.

La morfología de piel-núcleo (Skin core morphology) es por norma general más evidente en polímeros semi-cristalinos que en polímeros no cristalinos [21]. Esto es debido a que las diferencias en la orientación molecular a lo largo de la profundidad del molde provoca diferentes morfologías cristalinas. En zonas cercanas a la superficie, la pronunciada orientación molecular causa una orientación preferente en los cristales que crecen en esa zona. Sin embargo en el interior las moléculas retroceden antes de que se enfríen completamente para formar cristales y cuando la cristalización eventualmente comienza, el fundido es isotrópico y en el caso de polímeros sin reforzar se forman esferulitas equiaxiales. El tamaño de las

esferulitas varía con la velocidad de enfriamiento y cambia a lo largo de la profundidad del molde [21].

El refuerzo puede influir la morfología de tres formas distintas. En primer lugar las fibras modifican las propiedades del flujo del polímero y en consecuencia pueden modificar la morfología del polímero en sí. En segundo lugar, en el caso de polímeros cristalinos, el aditivo puede actuar como un agente nucleante de cristales, influyendo en el tamaño del cristal y en la orientación local. Finalmente, la distribución del aditivo en el molde y su variación en la orientación (si el aditivo no es equiaxial) tiene una fuerte influencia sobre la morfología y propiedades.



**Figura 25** Sección transversal de fibras a diferentes profundidades de nylon 6,6 reforzado con fibra corta de vidrio: (a) cerca de la superficie, donde las fibras están alineadas de forma paralela a la dirección del flujo y yacen perpendicular a la sección con perfiles circulares; (b) en el interior, en una región donde la mayoría de las fibras están orientadas de manera oblicua respecto a la sección [21].

En el caso de polímeros reforzados con fibra corta moldeados por inyección se han observado distintos tipos de capas: (i) Regiones con orientación preferente de las fibras es paralela a la dirección del flujo fundido; (ii) regiones en que la orientación preferente es transversal a la dirección de flujo fundido; (iii) regiones en las que las fibras tienden a orientarse en planos paralelos a la superficie de moldeo pero no están dispuestos bajo ninguna orientación preferente en el plano; (iv) regiones en las que la orientación de las fibras es aleatoria y en tres dimensiones [21].

Bright et al. [31] observaron que la orientación de las fibras en el núcleo dependía de la velocidad de inyección. Altas velocidades de inyección causaban un gran alineamiento de fibras transversal a la dirección del flujo mientras que la orientación preferente a bajas velocidades de inyección era paralela a la dirección del flujo. Esto es debido a que la adición de fibras provoca un aumento significativo de la viscosidad a bajos gradientes de cortadura mientras que a altos valores, los polímeros reforzados tienen viscosidades similares a los polímeros sin reforzar del mismo tipo. En la mayoría de los productos es generalmente ventajoso maximizar el grado de orientación de las fibras en la dirección del flujo

La reducción de volumen en moldes de polímeros semicristalinos es generalmente mayor que en los polímeros vítreos. Esto es debido al gran descenso en volumen que tiene lugar durante la cristalización. El empaquetamiento regular de moléculas en la fase cristalina resulta en una mayor densidad de la que es posible alcanzar en la fase amorfa. En el caso del polietileno

(densidad del cristal  $998 \text{ kg m}^{-3}$  y densidad amorfa  $854 \text{ kg m}^{-3}$ ) resulta en una disminución de volumen del 17% en cualquier región que cristalice por completo.

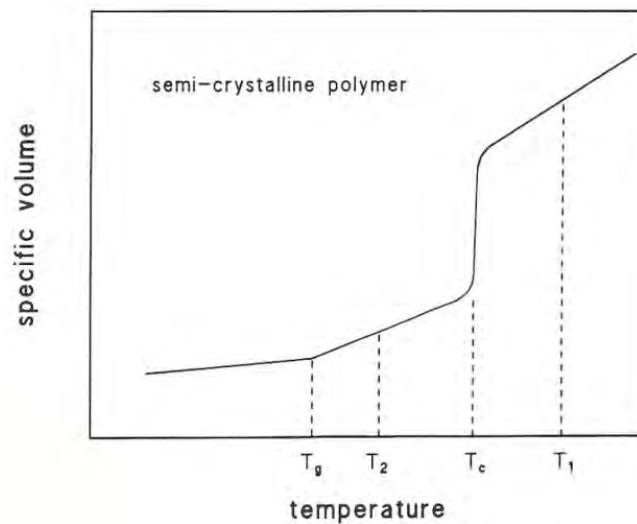


Figura 26 Relación entre el volumen específico y temperatura (T) para un polímero semicristalino.  $T_c$  es la temperatura de cristalización.

En la Figura 26 [21] se puede apreciar esquemáticamente la contracción volumétrica de un polímero semicristalino. El volumen específico ( $=1/\text{densidad}$ ) está representado en función de la temperatura. Se puede observar la contracción de volumen que sucede cuando el polímero se enfría hasta alcanzar la temperatura de cristalización  $T_c$ . A temperaturas inferiores a  $T_c$  tanto la fase cristalina como la amorfa sufren contracción volumétrica con la disminución de la temperatura. Después de alcanzar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), el ratio de contracción volumétrica se reduce, lo que se explica por un cese en la cristalización del polímero. La contracción de volumen en polímeros reforzados con fibra corta debe discutirse con referencia al polímero sin reforzar. Los termoplásticos reforzados muestran una menor contracción volumétrica debido a que las partículas de relleno comunes (carbono, vidrio, mica, etc) poseen un coeficiente de expansión térmica mucho menor que la matriz polimérica, disminuyendo los efectos de la contracción volumétrica que suceden en el seno de la matriz. La contracción es anisotrópica si hay una dirección preferente en la orientación de fibras. En moldes de inyección que poseen diferentes distribuciones de orientación esto puede desembocar en deformación de las capas si no está simétricamente equilibradas a lo largo del eje central, problema que no sucede en los refuerzos mediante partículas.

### 2.2.3.5 Propiedades mecánicas

El refuerzo de fibras mejora tanto la rigidez como la resistencia de los polímeros termoplásticos. La Figura 27 [21] muestra la comparación entre el comportamiento carga-desplazamiento de polipropileno sin reforzar (PP) y polipropileno reforzado con fibra corta de vidrio en un ensayo a tracción llevado a cabo a temperatura ambiente. Las graficas revelan que el material reforzado con fibra corta es más rígido y resistente. En determinadas aplicaciones,

el aspecto más ventajoso del refuerzo mediante fibras es el incremento en la resistencia a la fluencia. Cabe destacar que las comparaciones numéricas son complejas debido a la naturaleza no lineal y dependiente del tiempo de la fluencia en los polímeros.

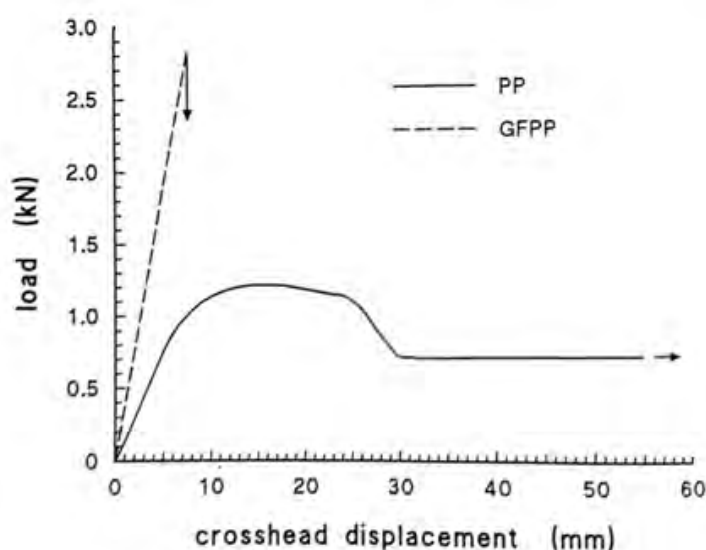


Figura 27 Curvas fuerza - desplazamiento para el polipropileno (PP) y el polipropileno reforzado con fibra corta de vidrio (GFPP) .

Una comparación de las propiedades de polipropileno y poliamida reforzados con fibra corta y continua fue llevada a cabo por Akay y Barkley [32]. En su análisis variaron el espesor de la capa exterior alterando las condiciones de moldeo y demostraron que tanto la rigidez como la resistencia eran dependientes del ratio de espesor de piel-núcleo (skin-core thickness ratio). Las mejores propiedades fueron obtenidas cuando el ratio de espesor era elevado, teniendo las capas exteriores las propiedades más favorables en la dirección del ensayo.

Hay varias razones para reducir la concentración de refuerzos metálicos usados para producir materiales compuestos conductores. Estas incluyen consideraciones de coste, densidad, dificultad de procesamiento y rendimiento de las propiedades mecánicas. Los polímeros exhiben poca adhesión a los metales, lo que hace que los compuestos resultantes sean susceptibles a reducciones en la tensión de rotura y de manera más significativa a una menor resistencia frente a impacto.

Las fibras se clasifican en largas, cortas o continuas pero en realidad es la relación  $l/d$  la que determina la resistencia que una fibra va a comunicar a la matriz. Es conveniente que el diámetro sea pequeño para reducir el número de defectos y dificultar su propagación.. También interesa que las fibras sean lo más largas posibles debido a que los extremos de las mismas soportan menos carga que las secciones centrales (Figura 28, [33]). Por consiguiente, interesa que la relación  $l/d$  sea lo más grande posible.



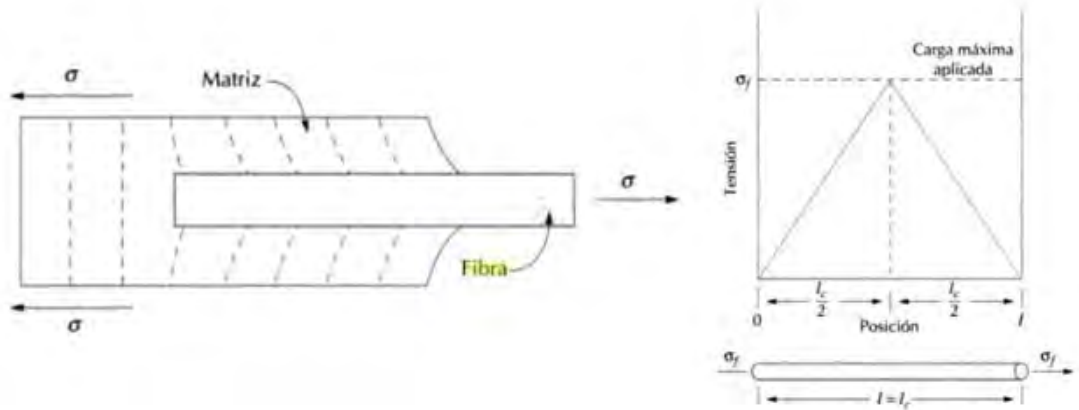


Figura 28 Deformación de la matriz que rodea a una fibra cuando esta es sometida a tracción y la longitud de la fibra es igual a la longitud crítica de fibra.

Existe una longitud de fibra crítica para aumentar la resistencia y rigidez del material compuesto [33]. La longitud crítica es un parámetro que indica la cantidad de carga que se ha transferido entre las fibras y la matriz. Esta longitud crítica ( $l_c$ ) depende del diámetro  $d$  de la fibra, de su resistencia a tracción  $\sigma_f$  y de la resistencia de cortadura de la unión matriz-fibra  $\tau_i^*$ . La tensión de rotura de los materiales compuestos reforzados con fibra corta depende del grado de adhesión entre el polímero y las fibras de refuerzo y el ratio de aspecto de las fibras. Para cada combinación de polímero y fibra existe un ratio de aspecto crítico ( $l/d$ ) para la obtención de un refuerzo máximo. La longitud crítica se define como:

$$l_c = \sigma_f d / 2\tau_i^* \quad (2)$$

Por lo general, los polímeros no se adhieren a los materiales metálicos por lo que la tensión de cortadura adhesiva es baja. Esto resulta en valores relativamente elevados del ratio de aspecto crítico. A fin de obtener el máximo grado de refuerzo en un polímero termoplástico reforzado con fibras orientadas al azar, las fibras en el compuesto deben tener un ratio de aspecto diez veces el ratio de aspecto crítico [21]. En resumidas cuentas, no se esperan mejoras en las propiedades mecánicas en compuestos reforzados con fibras metálicas. El acero y el aluminio tienen valores de resistencia a la tracción mucho menores de las que poseen las fibras de carbono (2.4GPa) -que en ocasiones se utilizan para reforzar metales- o de vidrio (2.4 GPa).

Cuando se aplica un esfuerzo  $\sigma_f$  que tiene una longitud igual al de la crítica, los resultados del perfil esfuerzo-posición se muestran en la Figura 28 [32] (carga máxima en el centro de la fibra). Si la longitud de la fibra se incrementa, el refuerzo de la fibra se hace más efectivo debido a que una mayor fracción de la fibra soporta la carga máxima como indica la Figura 29 [33].

Si la longitud de la fibra es menor que  $l_c$ , el grado de refuerzo es muy pequeño. Por el contrario, si  $l \gg l_c$  (15 veces más) se dice que la fibra es continua. En fibras de carbono y vidrio la longitud crítica suele ser del orden de 1mm. Las fibras de menor longitud se denominan discontinuas o fibras cortas. En fibras discontinuas de longitud menos que  $l_c$ , la matriz se

deforma alrededor de la fibra de modo que apenas existe transferencia del esfuerzo y el efecto del refuerzo mediante fibra corta es insignificante [32].

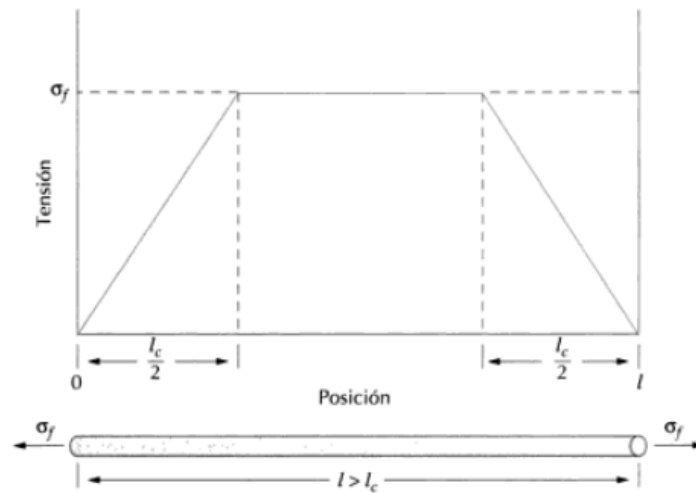


Figura 29 Perfil de esfuerzo-posición cuando la longitud de la fibra es mayor que la longitud crítica

Las propiedades de tracción de la mayoría de los polímeros son satisfactorias para la mayor parte de aplicaciones de forma que la falta de mejora en la resistencia no es un detrimento grave. Una carencia muy importante es la reducción de la resistencia frente a impacto. La resistencia frente a impacto en materiales plásticos resulta difícil medirla y predecirla de forma consistente y depende fuertemente de la técnica usada para medirla y del tamaño y orientación de la muestra. La respuesta frente a impacto de un material recae en la cantidad de energía que es capaz de absorber durante el impacto. Poniendo de manifiesto que los polímeros son materiales viscoelásticos no lineales, el comportamiento frente a impacto de estos materiales tendrá una marcada dependencia a la velocidad a la que se produzca.

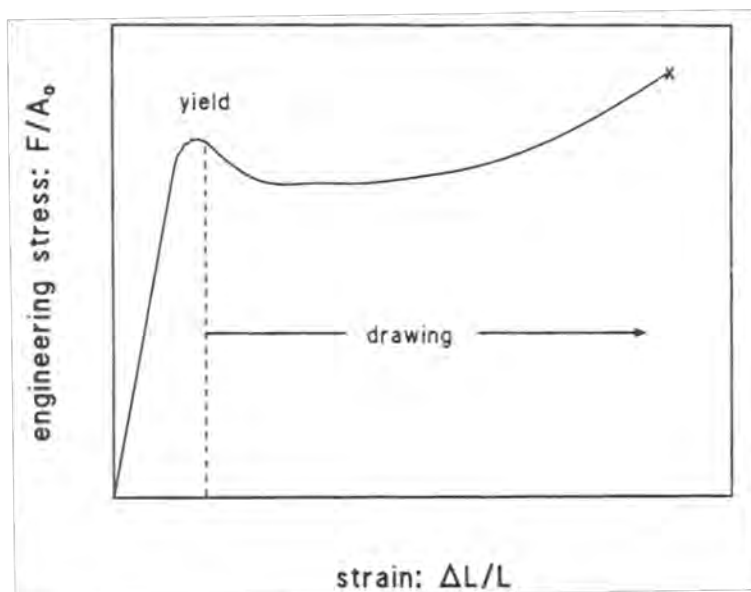


Figura 30 Curva tensión deformación típica de un polímero dúctil.

En términos básicos, la energía absorbida por un material puede ser representada por el área bajo la curva de tensión deformación. La Figura 30 [21] muestra una curva tensión deformación típica de un polímero dúctil sin reforzar. Al añadir fibras de refuerzo en la matriz polimérica (Figura 31 [21]), la deformación de rotura se ve reducida independientemente si la resistencia del compuesto aumenta o no. En compuestos reforzados, aunque la deformación de rotura disminuye respecto del polímero sin reforzar, la resistencia y el módulo de elasticidad aumentan lo suficiente como para compensar la reducción de la deformación de rotura de forma que en numerosos compuestos reforzados con fibra corta el área bajo la curva de tensión deformación aumenta. Si la tensión de rotura del compuesto reforzado no aumenta, entonces el área bajo la curva de tensión-deformación decrece.

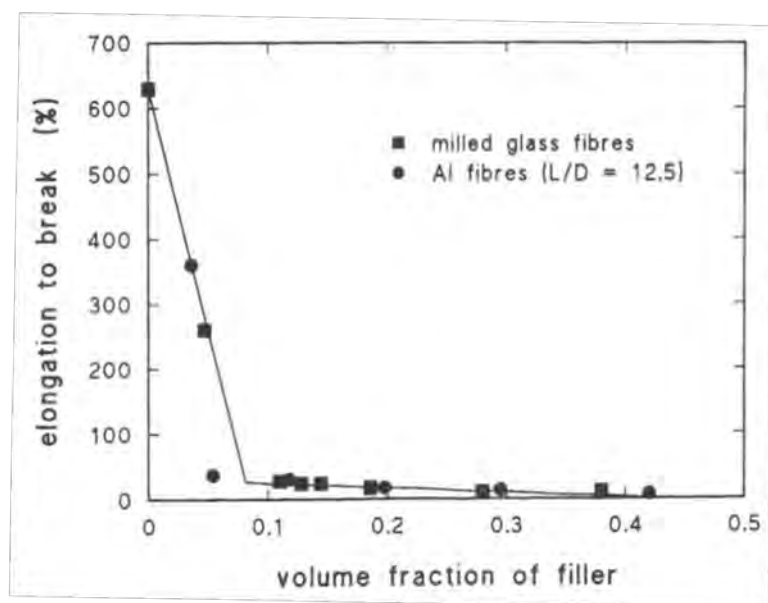


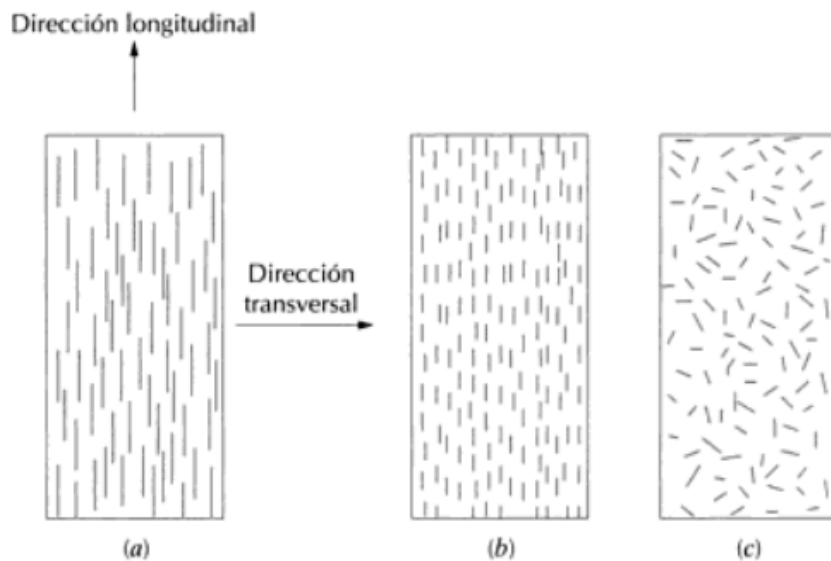
Figura 31 Efecto de la concentración de fibras de refuerzo en la elongación de rotura del polipropileno reforzado.

La disposición u orientación relativa de las fibras y su concentración y distribución influyen radicalmente en la resistencia y otras propiedades de los materiales compuestos reforzados con fibras. Con respecto a la orientación existen dos situaciones extremas: (1) alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras y (2) alineación al azar. Las fibras continuas normalmente se alinean (Figura 32a) mientras que las fibras discontinuas se pueden alinear (Figura 32b) u orientar al azar (Figura 32c) o alinearse parcialmente. Las mejores propiedades de los materiales compuestos se consiguen con la distribución uniforme de la fibra [31].

Cuanto mayor es el contenido de fibras de un material, mayor es el incremento de resistencia producido. En la práctica, contenidos superiores al 80% no son recomendables debido a la incapacidad de la matriz para rodear y embeber completamente a las fibras



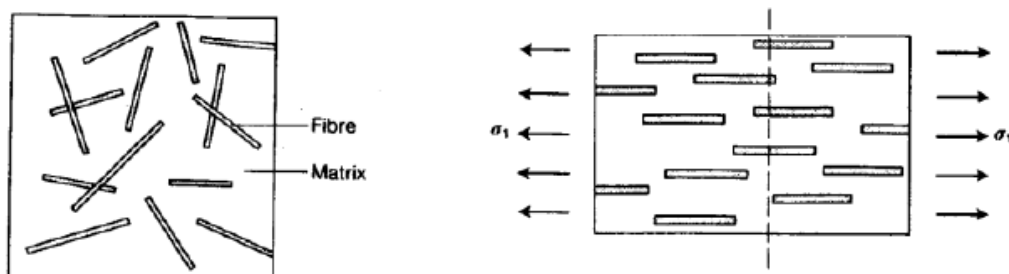
Las fibras cortas se introducen normalmente con una orientación aleatoria, lo que induce un comportamiento isotrópico. Por el contrario, las fibras largas y continuas se colocan alineadas en una determinada dirección para proporcionar una excepcional resistencia a tracción en esa dirección. Sin embargo, la capacidad para soportar cargas en dirección transversal es muy pequeña (Figura 34 y 35 [4]). Debido a este inconveniente, en los últimos años se ha potenciado el uso de las fibras cortas alineadas. El incremento de resistencia es sensiblemente inferior (50%) pero sus costes y procesos de preparación, en muchos casos, son más económicos.



**Figura 32** Representaciones esquemáticas de compuestos reforzados con fibras (a) continuas y alineadas, (b) discontinuas y alineadas, (c) discontinuas y orientadas al azar.

Las propiedades de un compuesto con fibras alineadas tiene un carácter altamente anisotrópico ya que depende de la dirección en la que se midan.

Para corregir el defecto de la pérdida de resistencia cuando las fibras están orientadas perpendicularmente a la carga principal se recurre a la introducción de fibras largas apiladas en diferentes orientaciones o incluso formando entramados tridimensionales (Figura 35, [4]).



**Figura 33** Distribución de fibras en un compuesto de matriz termoplástica reforzado con fibra corta: orientación aleatoria (izquierda) y fibras alineadas en dirección de la carga (derecha) [32].

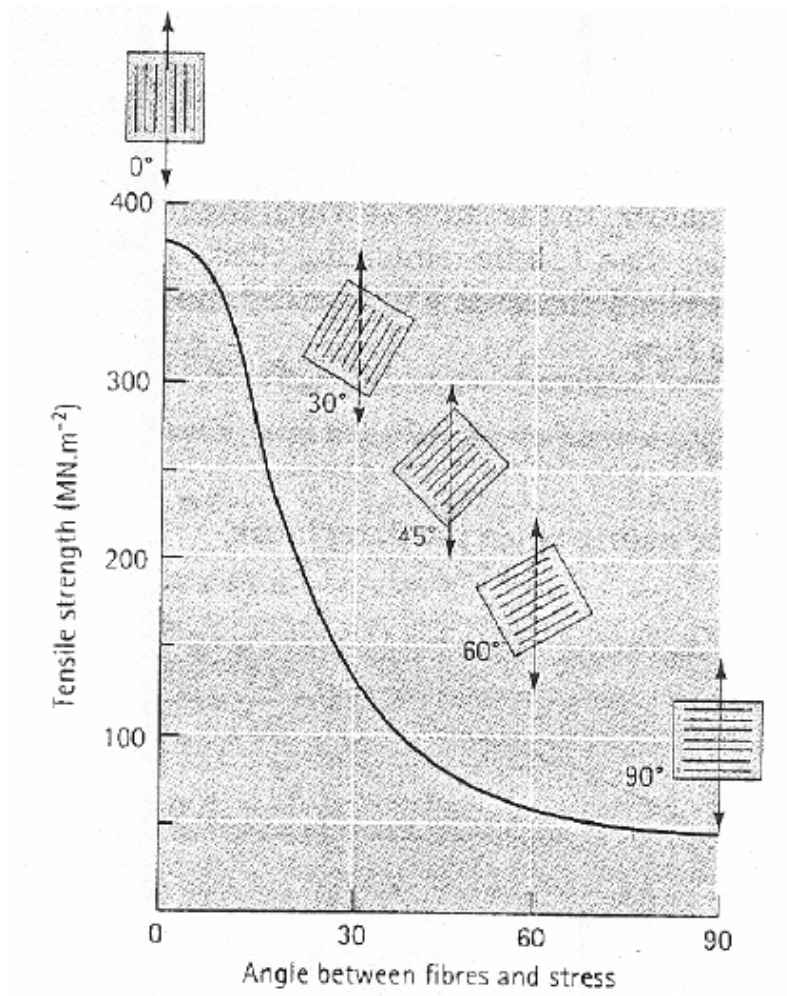


Figura 34 Resistencia a la tracción en diferentes orientaciones de la fibra con respecto a la dirección de carga.

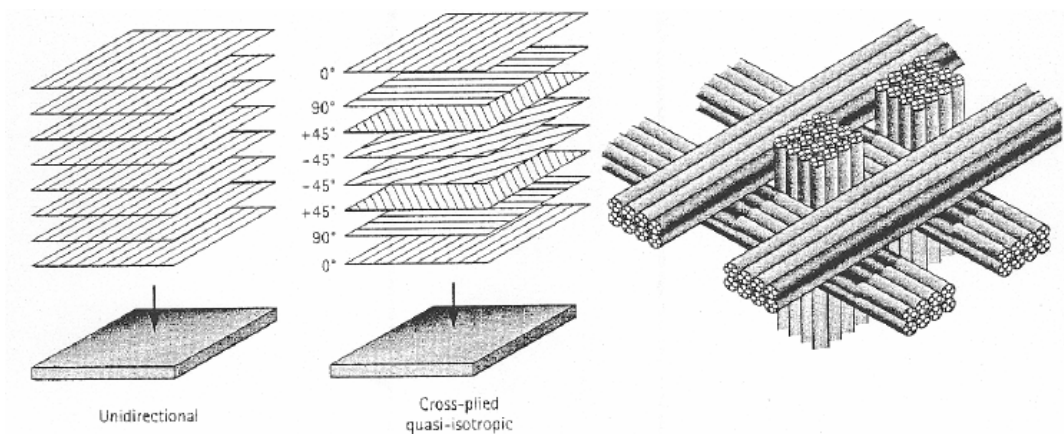


Figura 35 Diferentes configuraciones bi y tridimensionales en materiales reforzados con fibras [4].

El valor del límite elástico  $E$  en materiales compuestos de matriz termoplástica puede ser calculado a partir del análisis de la curva de carga  $P$  frente a desplazamiento  $\Delta$  empleando la fórmula:

$$E = \left[ \frac{P}{\Delta} \right] \frac{l^3}{4bh^3} \quad (3)$$

donde  $P/\Delta$  es la pendiente inicial de la curva fuerza-desplazamiento,  $l$  es la longitud entre apoyos del ensayo y  $b$  y  $h$  son el ancho y el espesor del espécimen respectivamente.

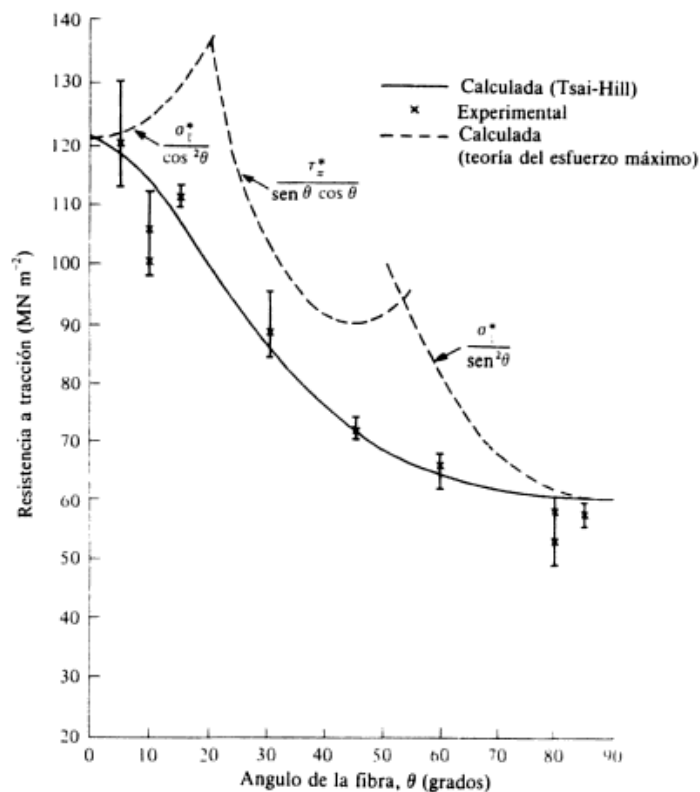


Figura 36 Resistencia a tracción de un material de fibra corta orientada en función del ángulo. (Fibra de vidrio-PMMA ( $V_f=15\%$ )). Líneas teóricas calculadas por Ramsteiner y Theolson, (1979).

### 2.2.3.6 Mecanismos de fractura en termoplásticos reforzados con fibra corta.

En ocasiones, la adición de fibras cortas mejora la tenacidad de los termoplásticos, así como la rigidez y la resistencia, aunque en el caso de termoplásticos que son tenaces en su forma no reforzada el efecto de añadir el refuerzo desemboca en una reducción de la tenacidad. Las propiedades dependen de la adhesión entre las fibras y la matriz y en consecuencia se ha evidenciado un descenso agudo del módulo de Young y el coeficiente de Poisson en el caso de

separación y despegue de fibras en compuestos de nailon 6,6 [34]. Muestras fabricadas mediante moldeo por inyección de polipropileno sin reforzar no se fracturan al ser flexionadas manualmente pero en cambio muestras del mismo material reforzadas con fibra de vidrio se fracturan con facilidad. Esto es debido a que la presencia de fibras cortas restringe la cantidad de reordenamiento que pueden alcanzar las moléculas en el interior del polímero como respuesta a una deformación. En ensayos a tracción se ha comprobado que muestras de polipropileno sin reforzar experimentan estricción y endurecimiento hasta varias veces su longitud inicial mientras el polipropileno reforzado con fibra de vidrio alcanza la rotura sin llegar a la estricción. Es difícil predecir cuál de los termoplásticos (sin reforzar y reforzado con fibra corta) tendrá mejores prestaciones en un ensayo de impacto (e.g. Izod o Charpy). Esto es debido a que el aumento de la rigidez produce una mayor cantidad de energía absorbida para un determinado desplazamiento al flexionarse antes de fracturarse, mientras que la fractura ocurrirá en un desplazamiento menor que el termoplástico sin reforzar debido a su mayor fragilidad.

Cuando una grieta en crecimiento se encuentra con una fibra, esta tiende a atravesarla en las cercanías de la frontera entre la fibra y la matriz en lugar de atravesarla por su interior [35]. La fibra, que se fractura por su punto más débil, es arrancada de la matriz mientras el material a cada lado de la grieta se parte empleándose una considerable cantidad de energía en vencer la resistencia de fricción, lo que representa una fracción importante de la tenacidad. La tenacidad del material compuesto es parcialmente dependiente de la adhesión entre la fibra y la matriz. En algunas ocasiones, una baja adhesión entre las fibras y la matriz proporciona una alta tenacidad debido a que ello favorece el arranque de fibras en lugar de la fractura de las mismas en las cercanías de la superficie de la grieta.

Generalmente, el valor de la tenacidad de rotura en deformación plana ( $K_{1c}$ ) aumenta al incrementar el contenido en volumen de fibras de refuerzo ( $V_f$ ). Para niveles bajos de adhesión entre las fibras de refuerzo y la matriz se observa una variación lineal de  $K_{1c}$  frente a  $V_f$  [36,37]. A mayores tamaños de fibra de refuerzo, mayor es el efecto de endurecimiento del material. Debido a que el módulo de Young depende de  $V_f$ , en materiales compuestos es más adecuado emplear la tasa de liberación de energía de deformación o energía de fractura ( $G_{1c}$ ) para describir el comportamiento de fractura en materiales compuestos reforzados con fibra corta.  $G_{1c}$  puede ser relacionada con  $K_{1c}$  mediante la siguiente ecuación:

$$G_{1c} = 2 \cdot \gamma_p \simeq \frac{K_{1c}^2}{E} \quad (4)$$

$\gamma_p$  hace referencia a la densidad de energía efectiva de la superficie de fractura.

Lange y Radford [38], Evans [39] y Green et al. [40] propusieron y modificaron un modelo de “crack-pinning” para explicar el aumento de tenacidad en compuestos termoplásticos reforzados con partículas. El modelo es similar a la interacción entre dislocaciones y partículas dispersas en la deformación plástica de metales (mecanismo Orowan) [41].

Según el modelo “crack pinning”, la interacción entre la grieta y las partículas de refuerzo se produce durante la fase de propagación de la fractura cuando la adhesión entre la matriz y las fibras es óptima. El efecto de endurecimiento depende del espacio entre partículas de refuerzo

( $D$ ) y la tensión efectiva de rotura ( $T$ ), i.e. la energía por unidad de longitud del frente de grieta. El máximo grado de endurecimiento puede ser expresado como:

$$G_{1c} = G_{1c}^m + \frac{2T}{D} \quad (5)$$

donde  $G_{1c}$  y  $G_{1c}^m$  son las energías de fractura del material compuesto y de la matriz, respectivamente. Aunque estos resultados fueron obtenidos principalmente para el estudio de termoplásticos reforzados mediante partículas esféricas, pueden describir adecuadamente el comportamiento de otros tipos de compuestos reforzados por partículas no esféricas [42].

Por otra parte, en el caso de una pobre adhesión entre la matriz y las fibras de refuerzo el mecanismo de fractura más importante es el denominado “crack tip blunting” (frente de grieta desafilado) [43]. El despegue de fibras del seno de la matriz en las etapas iniciales de la fractura conduce a que el frente de grieta adquiera una geometría roma y sin filo, reduciendo el factor de intensidad de tensiones  $K_1$  en las cercanías del frente de grieta.. Se ha observado en compuestos con baja adhesión entre la fibra y la matriz que el frente de grieta tiende a propagarse de forma inestable.

No hay duda de que la tenacidad de la matriz desempeña un papel importante en las propiedades mecánicas de los polímeros reforzados. Gupta et al. [44] sugirieron que el trabajo total de fractura incluía contribuciones del despegue de fibras de la matriz, deslizamiento y arranque de fibras y deformación plástica de la matriz.

Hine et al. [45] señalaron la importancia de una buena adhesión entre las fibras y la matriz en el caso de matrices dúctiles para permitir la transferencia de carga. Por el contrario, para matrices frágiles en muchos casos es mejor una pobre adhesión entre fibras y la matriz. La rotura de la interfase incrementa la absorción de energía mediante despegue y arranque adicional de fibra.

Lin y Lai [46] estudiaron las propiedades de dos termoplásticos reforzados con fibra corta de carbono (CF-PPS y CF-PES-C). Sus resultados mostraron que el módulo de Young se incrementaba linealmente al aumentar  $V_f$ , mientras que  $\sigma_Y$  y  $K_{1c}$  aumentaba hasta un volumen de fibras de 0,25 para luego decrecer. Los autores determinaron que este comportamiento era debido a la contraposición de dos efectos.

Por un lado, debido a que la resistencia de las fibras es mucho mayor que la de la matriz, un incremento en  $V_f$  produce un aumento de  $\sigma_Y$  del compuesto. Por otro lado, debido a que los extremos de las fibras son zonas de concentración de tensiones y regiones de nucleación de microgrietas [47], un aumento de  $V_f$  también produce un aumento de zonas de nucleación de microgrietas que afectan de forma negativa a  $\sigma_Y$ . Estos dos efectos contrapuestos conducen a un valor máximo de  $\sigma_Y$  en un valor intermedio de  $V_f$ .

Los principales mecanismos de absorción de energía durante la fractura observados en los termoplásticos reforzados con fibra corta estudiados por Lin y Lai fueron la deformación homogénea y plástica de la matriz, el despegue de la interfase fibra-matriz y el arranque de fibras. Los autores identificaron que la resistencia en condiciones estáticas de la interfase fibra-matriz era diferente que en condiciones dinámicas e identificaron que la mayor contribución a

las tensiones de fractura eran causadas por deformación plástica localizada en las regiones de la matriz adyacentes a la interfase.

## 2.3 MECÁNICA DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA REFORZADOS CON FIBRA CORTA.

En un polímero reforzado con fibra corta las fibras son más rígidas que la matriz y la proporción de la carga que soportan es mayor que su fracción de volumen. Las propiedades elásticas globales de un material compuesto son relativamente fáciles de calcular a partir de las propiedades elásticas de los componentes cuando las fibras son continuas y paralelas [48]. El cálculo de propiedades elásticas de un polímero reforzado con fibra corta resulta un problema de una complejidad bastante superior.

En esta sección, las propiedades de la fibra estarán indicadas mediante el subíndice  $f$ , las de la matriz polimérica por  $m$  y las del material compuesto por  $c$ . La dirección del eje de la fibra es el 3 aunque esta convención no está universalmente aceptada. Si el módulo de Young está representado por la letra  $E$  y la fracción de volumen por  $V$ , el módulo de Young en la dirección de las fibras  $E_{c,33}$  según la regla de mezclas es:

$$E_{c,33} = V_f E_f + V_m E_m \quad (6)$$

Esta expresión se basa en la asunción de que existe una deformación constante en el material compuesto cuando se carga de esta forma. Cuando un compuesto reforzado por fibra se carga en una dirección transversal se asume también el estado de deformación uniforme. La expresión a partir de la cual se puede calcular el módulo de Young en dirección transversal del compuesto ( $E_{c,11}$ ) es:

$$\frac{1}{E_{c,11}} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m} \quad (7)$$

Una vez que los valores  $E_{c,33}$  y  $E_{c,11}$  son conocidos, el módulo de Young  $E_\theta$  para un ángulo  $\theta$  puede ser calculado mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E_\theta} = \frac{\cos^4 \theta}{E_{c,33}} + \left( \frac{1}{G_{13}} - \frac{2 v_{13}}{E_{c,33}} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{\sin^4 \theta}{E_{c,11}} \quad (8)$$

Donde el módulo de cortadura  $G_{13}$  viene dado por:

$$\frac{1}{G_{13}} = \frac{V_f}{G_f} + \frac{V_m}{G_m} \quad (9)$$

El coeficiente de Poisson se define de la siguiente manera:

$$v_{13} = - \frac{\text{deformación en el eje de la fibra}}{\text{deformación transversal}} \quad (10)$$

$v_{13}$  es presumiblemente pequeño debido a que la deformación sucede con mucha mayor facilidad transversalmente al eje de la fibra que a lo largo de él. El análisis de la mecánica de materiales compuestos reforzados con fibra corta es mucho más complejo que el de materiales reforzados con fibras continuas alineadas. Esto se debe principalmente a dos razones: en primer lugar, la transferencia de carga entre la fibra y la matriz no es uniforme a lo largo de la fibra y hay efectos de borde que pueden ser despreciados en materiales de fibras continuas pero que son importantes en los compuestos de fibra corta. En segundo lugar, en los compuestos de fibra corta, las fibras no son exactamente paralelas y pueden tener una orientación aleatoria.

### 2.3.1 Transferencia de carga en la intercara entre fibras cortas y la matriz

Se considera una única fibra aislada de diámetro  $d$  en el interior de una matriz continua. Si una deformación homogénea es aplicada en la matriz paralela al eje de la fibra, la carga es transferida a la fibra por medio de tensiones de cortadura en la intercara (Figura 37 [21]). La tensión cortante varía a lo largo del eje de la fibra y como consecuencia, la tensión axial dentro de la fibra también lo hace.

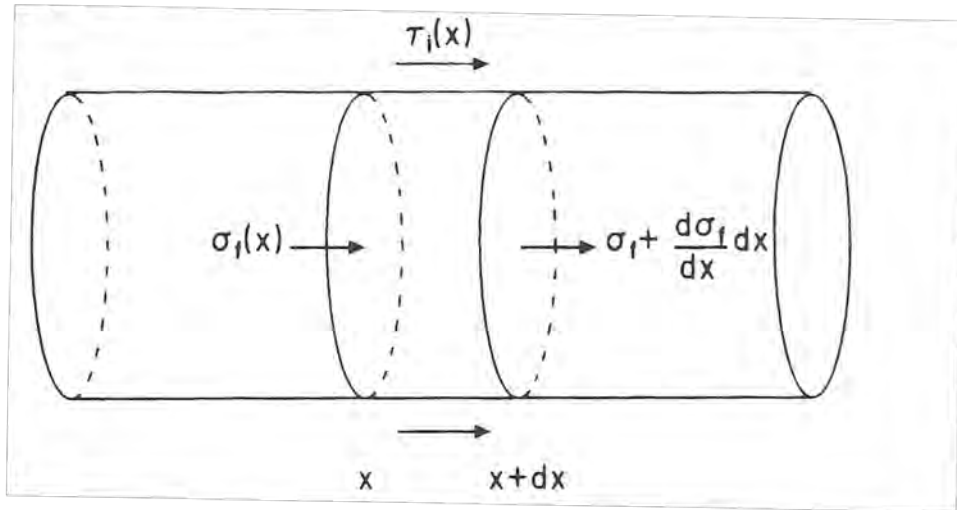


Figura 37 Representación esquemática de una fibra embebida en una matriz polimérica. Cuando se aplica una deformación en el material compuesto, la tensión se transmite a la fibra a través de la tensión cortante interfacial  $\tau_i$  [21].

Si una pequeña deformación de tracción es aplicada paralela al eje de la fibra (eje  $x$ ) la tensión en la fibra en  $x$ ,  $\sigma_f(x)$ , y la tensión cortante interfacial actuando en la superficie de la fibra  $\tau_i(x)$  se pueden relacionar resolviendo la ecuación del balance de fuerza que se reduce a:

$$\sigma_f(\pi r^2) + (2\pi r dx)\tau_i = (\pi r^2)(\sigma_f + d\sigma_f) \quad (11)$$

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = -\frac{4}{d}\tau_i$$

### 2.3.1.1 Método simplificado de transferencia de carga

La ecuación anterior indica que para una fibra de radio uniforme, el ratio de incremento de la tensión en la fibra es proporcional a la tensión cortante en su intercara y puede ser integrada para obtener la tensión de la fibra en una sección a una distancia  $x$  del extremo de la fibra:

$$\sigma_f = \sigma_{f0} + \frac{4}{d} \int_0^x \tau_i dx \quad (12)$$

En muchas ocasiones  $\sigma_{f0}$  (tensión en el extremo de la fibra) se desprecia debido a la plastificación de la matriz adyacente al extremo de la fibra o por la separación de la fibra y la matriz como resultado de largas concentraciones de tensiones. Cuando eliminamos el término  $\sigma_{f0}$  entonces la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\sigma_f(x) = \frac{4}{d} \int_0^x \tau_i dx \quad (13)$$

La parte derecha de la ecuación puede ser evaluada si la variación de la tensión de cortadura a lo largo de la longitud de la fibra es conocida. En la práctica, la tensión cortante no se conoce de antemano y se determina mediante un desarrollo que se muestra en la siguiente sección. Un método de aproximación frecuentemente empleado para determinar la distribución tensional en las fibras se basa en asumir que la matriz que rodea a la fibra es rígida completamente plástica. Para este caso la tensión cortante interfacial  $\tau_i$  es constante a lo largo del eje de la fibra y es igual a la tensión de plastificación en cortadura de la matriz:

$$\sigma_f(x) = \frac{4\tau_y x}{d} \quad (14)$$

Para el caso de fibras cortas, en esta primera aproximación, la máxima tensión en las fibras sucede en el punto medio de la fibra (i.e.  $x = l/2$ ). La tensión máxima en la fibra quedaría entonces definida por:

$$(\sigma_f)_{max} = \frac{2\tau_y l}{d} \quad (15)$$

El valor que limita la tensión en la fibra es la máxima tensión que podría aceptar una fibra continua de longitud infinita para una determinada tensión aplicada al material compuesto. Asumiendo igualdad de desplazamientos en el compuesto, matriz y fibra para fibras continuas cargadas en su eje, la máxima tensión de las fibras viene dada por:

$$(\sigma_f)_{max} = \frac{E_f}{E_c} \sigma_c \quad (16)$$

Donde  $\sigma_c$  es la tensión aplicada al material compuesto y  $E_c$  puede ser obtenida mediante la regla de mezclas.



### 2.3.1.2 Solución de transferencia de carga mediante análisis cortante de Cox

La distribución de tensión a lo largo de la fibra se deriva usando el análisis cortante de Cox [49] (Shear lag analysis) en el que se considera que la fibra está rodeada por un cilindro de matriz polimérica de radio  $R$  y donde  $2R$  es la separación promedio entre fibras. Si la tensión cortante en una superficie cilíndrica de radio  $r (< R)$  en la matriz es  $\tau$ , la longitud de la fibra es  $l$  y el diámetro  $d$ , el balance de fuerza es el siguiente:

$$2\pi r l \tau = \pi d l \tau_i \quad \text{i.e.} \quad \tau = \frac{d \tau_i}{2r} \quad (17)$$

Si  $u$  es el desplazamiento axial en una posición  $x$  en la superficie del cilindro dentro de la matriz a un radio  $r$ , entonces la tensión cortante en el cilindro de la matriz viene dado por:

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\tau}{G_m} = \frac{d}{2r} \frac{\tau_i}{G_m} \quad (18)$$

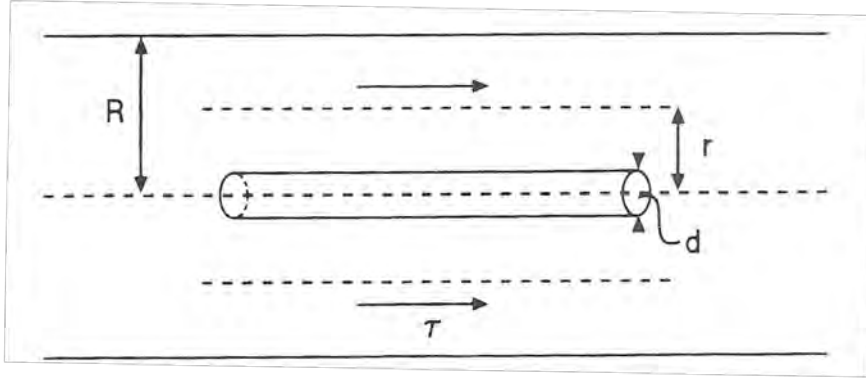


Figura 38 Representación esquemática del análisis de relajación cortante de Cox. La fibra de diámetro  $d$  está embebida en la matriz polimérica, cuya influencia se extiende hasta la superficie de un cilindro de radio  $R$ , siendo  $2R$  la separación promedio entre fibras [21].

En la superficie de las fibras  $u = u_f$  y  $r = d/2$  mientras que  $r = R$  y  $u = u_c$  es el desplazamiento global del compuesto:

$$\int_{u_f}^{u_c} du = \frac{d \tau_i}{2 G_m} \int_{\frac{d}{2}}^R \frac{dr}{r} \quad (19)$$

i.e.

$$u_c - u_f = \frac{d \tau_i}{2 G_m} \ln \left( \frac{2R}{d} \right) \quad (20)$$

Diferenciando respecto a  $x$  obtenemos:

$$\frac{du_c}{dx} - \frac{du_f}{dx} = \varepsilon_c - \varepsilon_f = \frac{d}{2 G_m} \ln \left( \frac{2R}{d} \right) \frac{d \tau_i}{dx} \quad (21)$$

Donde  $\varepsilon_c$  y  $\varepsilon_f$  son las deformaciones en el compuesto y en la fibra respectivamente.

Diferenciando la ecuación anterior con respecto a  $x$ :

$$\frac{d^2 \sigma_f}{d^2 x} = -\frac{4}{d} \frac{d \tau_i}{dx} \quad (22)$$

De las ecuaciones [20] y [21] obtenemos:

$$\frac{d^2 \sigma_f}{d^2 x} - \sigma_f \frac{8G_m}{E_f d^2 \ln(2R/d)} = -\varepsilon_c \frac{8G_m}{d^2 \ln(2R/d)} \quad (23)$$

Donde  $\varepsilon_f$  ha sido reemplazada por  $\sigma_f/E_f$

La solución general a la ecuación [22] es:

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_c + C \sinh(Ax) + D \cosh(Ax) \quad (24)$$

donde:

$$A = \frac{2}{d} \sqrt{\frac{2G_m}{E_f \ln(2R/d)}} \quad (25)$$

Si ahora situamos el centro de la fibra en  $x = 0$  y asumimos que no se transmite tensión axial a lo largo de los extremos de la fibra entonces  $\sigma_f = 0$  en  $x = -\frac{l}{2}$  y la solución adquiere entonces la forma:

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_c \left\{ 1 - \frac{\cosh(Ax)}{\cosh\left(\frac{Al}{2}\right)} \right\} \quad (26)$$

La tensión en la fibra aumenta desde el extremo de la fibra y alcanza su máximo en el centro salvo que suceda la rotura. La tensión cortante interfacial se obtiene diferenciando la ecuación [25] a partir de la ecuación [10]:

$$\tau_i = \frac{AdE_f \varepsilon_c \sinh Ax}{4 \cosh\left(\frac{Al}{2}\right)} \quad (27)$$

Se puede apreciar que las expresiones de  $\sigma_f$  y  $\tau_i$  muestran la dependencia de la transferencia de carga en el interior del compuesto en el ratio de aspecto  $l/d$  de las fibras (cabe recordar que  $A$  es función de  $d$ ) y confirma que debe ser lo más alto posible.

El máximo valor de  $\tau_i$  (ecuación [26]) se alcanza en los extremos de la fibra y como consecuencia, en ellos se producirán los primeros eventos que desemboquen en fractura ya sea despegándose de la matriz o por fallo a cortadura en la matriz. Esto ocurre siempre y cuando el compuesto sea deformado lo suficiente, ya que si se desarrolla una región de deslizamiento las ecuaciones [25] y [26] que definen  $\sigma_f$  y  $\tau_i$  no son aplicables. Para el caso de

la región de deslizamiento la tensión de la fibra se calcula resolviendo la ecuación [10] para un valor constante de  $\tau_i(\tau_i^*)$ . El resultado puede ser reajustado para proporcionar la longitud de la región deslizada en cada extremo de la fibra ( $l_s$ ) en términos de la tensión en la fibra en la región sin deslizar (para un valor constante de  $\sigma_{f,o}$ ):

$$l_s = \frac{\sigma_{f,o} d}{4\tau_i^*} \quad (28)$$

La fibra romperá si  $\sigma_{f,o}$  alcanza su valor de rotura ( $\sigma_{f,crit}$ ) pero esto solo ocurre si la longitud de la fibra excede su longitud crítica:

$$\frac{l_{crit}}{d} = \frac{\sigma_{f,rotura}}{2\tau_i^*} \quad (29)$$

Generalmente, para la obtención de las mejores propiedades mecánicas, la longitud de la fibra debe superar  $l_{crit}$ , pero si el compuesto está sobrecargado, la fractura fibrilar ocurrirá en el momento en que la longitud de las fibras sea  $l_{crit}$ . Este análisis muestra que tanto la longitud de las fibras como el ratio de aspecto deben ser lo más grande posible.

### 2.3.2 Predicción del módulo de Young de un material compuesto de matriz termoplástica reforzado con fibra corta

Las fórmulas matemáticas que predicen la rigidez de un material compuesto con una distribución de fibras ideal están bien estudiados. Las distribuciones más estudiadas son: (i) todas las fibras paralelas a la dirección del ensayo, (ii) todas las fibras transversales a la dirección de ensayo y (iii) orientaciones aleatorias. Los modelos también asumen que la matriz es completamente isotrópica y por lo tanto estos modelos no son aplicables a polímeros reforzados moldeados por inyección.

El modelo presentado aquí para la predicción del módulo de Young fue desarrollado por O'Donnell y White [50] adaptando la teoría agregada de Brody y Ward[51] en la que incorporaban la dependencia de la orientación de la fibra a la rigidez de la matriz.

En polímeros moldeados por inyección se espera un comportamiento anisótropo global como resultado de la orientación de las fibras y por la anisotropía presente en la matriz polimérica. En la teoría agregada, el material compuesto tiene un comportamiento similar a un agregado de sub-unidades idénticas y anisótropas, cada una con las propiedades de un material completamente orientado. Se asume que la matriz es anisotrópica con isotropía transversal, mientras que las fibras son completamente isotrópicas. Las sub unidades son pues transversalmente isotrópicas y se considera una distribución de orientación  $D(\phi)$  adecuada para describir la distribución de la orientación de las sub-unidades.

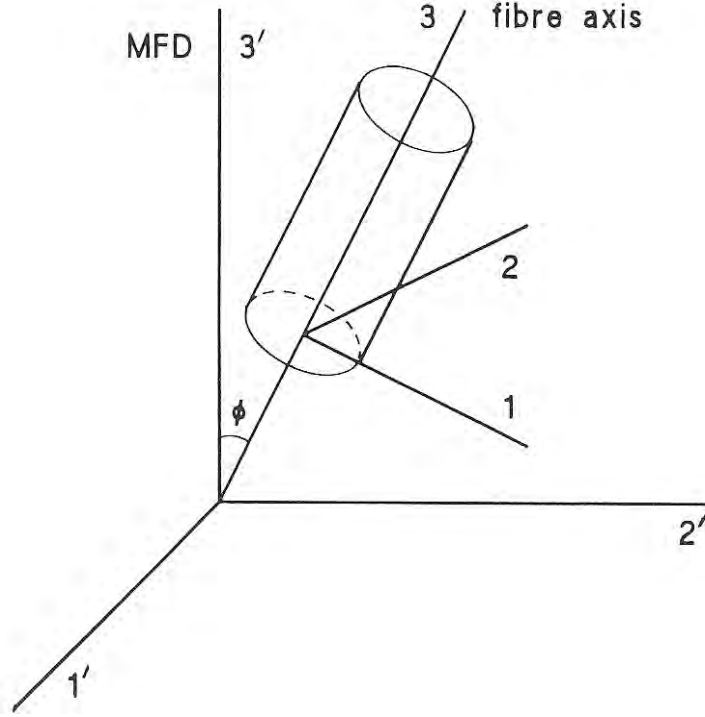


Figura 39 Relación entre el sistema de referencia global del compuesto y el sistema de referencia local de la fibra. MFD hace referencia a la dirección del flujo en el molde (Mould Flow Direction) [21].

Las propiedades de la sub-unidad se representan mediante subíndices sin prima. Las constantes elásticas del material compuesto (agregado) se representan usando subíndices prima. Se ha demostrado que la inversa de la rigidez (compliance) axial del agregado  $S_{3'3'}$  viene dado por:

$$S_{3'3'} = I_1 S_{11} + I_2 S_{33} + I_3 (2S_{13} + S_{44}) \quad (30)$$

donde:

$$I_1 = \langle \sin^4 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} D(\phi) \sin^4 \theta d\phi}{\int_0^{\pi/2} D(\phi) d\phi}$$

$$I_2 = \langle \cos^4 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} D(\phi) \cos^4 \theta d\phi}{\int_0^{\pi/2} D(\phi) d\phi}$$

$$I_3 = \langle \sin^2 \phi \cos^2 \phi \rangle$$

$D(\phi)$  adquiere la forma de:

$$D(\phi) = \frac{N(\phi, \Delta\phi)}{\Delta\phi \sum N(\phi, \Delta\phi)} \quad (31)$$

Donde  $N(\phi, \Delta\phi)$  es el número de fibras situadas en orientaciones entre  $(\phi - \Delta\phi/2)$  y  $(\phi + \Delta\phi/2)$ . En los cálculos realizados por O'Donnell y White [47] los valores escogidos fueron  $\Delta\phi = 10^\circ$  y  $\phi = 5^\circ 15^\circ 25^\circ \dots 85^\circ$ .  $I_1, I_2$  e  $I_3$  deben ser calculados a partir de integración numérica a lo largo de la distribución de orientaciones de fibra. El parámetro inverso a la rigidez (compliance) de las subunidades fue calculado siguiendo las siguientes expresiones:

$$S_{11} = \frac{1}{E_{11}}; S_{33} = \frac{1}{E_{11}}; S_{44} = \frac{1}{G_{11}}; S_{13} = \frac{\nu_{LT}}{E_{22}} \quad (32)$$

Donde  $E_{22}$  es el módulo transversal da la sub-unidad,  $E_{11}$  el módulo longitudinal de la sub-unidad,  $G_{11}$  el módulo de cortadura longitudinal de la sub-unidad y  $\nu_{LT}$  el coeficiente de Poisson de la sub-unidad.

Las constantes elásticas de la sub-unidad fueron determinadas a partir de las ecuaciones de Halpin Tsai [52]:

$$E_{11} = E_m \left( \frac{1 + 2(l_f/d_f)\eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \right) \quad (33)$$

$$E_{22} = E_m \left( \frac{1 + 2\eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \right) \quad (34)$$

donde:

$$\eta_L = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2(l_f/d_f)}; \eta_T = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2}$$

Variaciones del módulo longitudinal se han demostrado dependientes del ratio de aspecto de las fibras como se muestra en las Figura 40 [3] para diferentes fracciones de volumen de fibras. El ratio de módulos es igual a 20 y 100, y se aproximan al comportamiento de sistemas epoxy-fibra de vidrio y carbono-epoxy respectivamente.

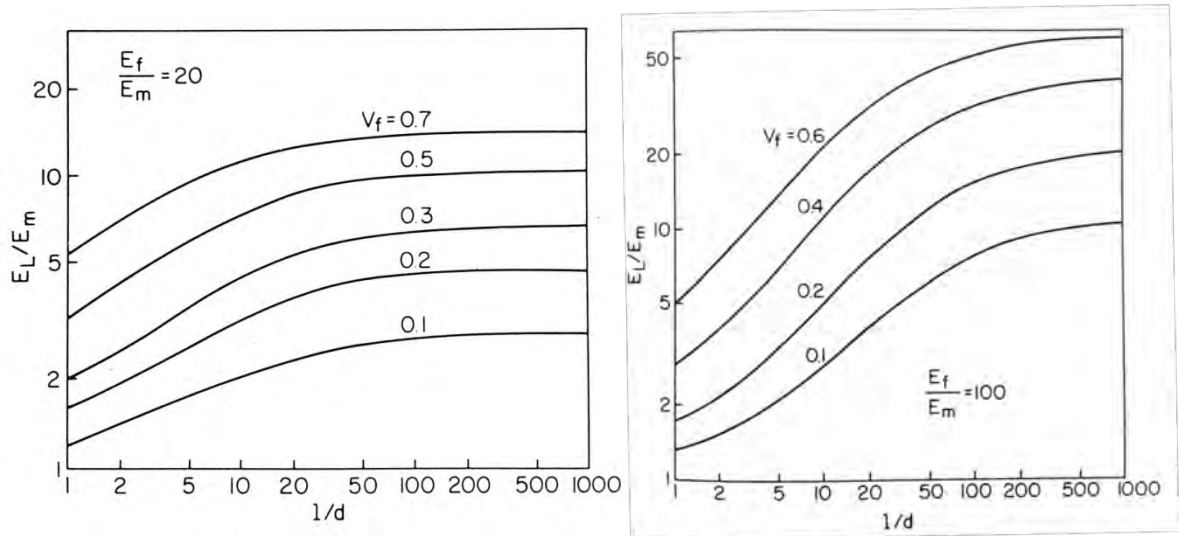


Figura 40 Variación del módulo longitudinal de compuestos reforzados con fibra corta frente al ratio de aspecto ( $l/d$ ) de las fibras para diferentes fracciones de volumen de fibras: ( $E_f/E_m=20$ ), izquierda y ( $E_f/E_m=100$ ), derecha [3].

La constante elástica  $S_{44}$  fue calculada usando [49]:

$$G_{11} = \frac{G_L^+ + G_L^-}{2} \quad (35)$$

donde:

$$G_{11}^- = G_m + \left[ \frac{V_f}{\frac{1}{G_F - G_m} + \frac{1 - V_F}{2G_m}} \right]; \quad G_{11}^+ = G_m + \left[ \frac{1 - V_f}{\frac{1}{G_F - G_f} + \frac{V_f}{2G_f}} \right]$$

O'Donnell y White [47] demostraron que los cálculos de la rigidez de los materiales compuestos no eran sensibles a la longitud de las fibras cuando estas se encontraban en el rango típico encontrado en materiales compuestos moldeados por inyección.

Los modelos más simples que predicen el módulo de elasticidad se obtienen a partir de la regla de mezclas. Voight asumió que cada componente (fibra y matriz) estaba sometido a la misma deformación (isodeformación), dando como resultado:

$$E_c = V_f E_f + V_m E_m \quad (36)$$

De forma alternativa, Reuss asumió que cada componente estaba sometido al mismo estado tensional, dando como resultado:

$$E_c = \frac{E_m E_f}{(E_m V_f + E_f V_m)} \quad (37)$$

Cox (1952), quien usó un modelo de shear lag para formular el módulo elástico longitudinal, demostró que el módulo de elasticidad de un termoplástico reforzado con fibra corta se podía aproximar a:

$$E_c = \frac{1}{5} E_{11} + \frac{4}{5} E_{22} \quad (38)$$

siendo  $E_{11}$  y  $E_{22}$  los módulos en las direcciones definidas en la Figura 39

Piggot (1980) [53] sugirió que el módulo de elasticidad de compuestos reforzados con fibras con orientación aleatoria podía ser estimado a partir de:

$$E_c = \frac{1}{5} (V_f E_f) + V_m E_m \quad (39)$$

Lavengood y Goetler (1987) [54] establecieron un procedimiento general para la predicción del módulo de elasticidad para materiales compuestos reforzados con fibra corta con distribución aleatoria. Cuando las fibras poseen una orientación bidimensional, derivaron la expresión de Reuss como:

$$E_c = \frac{24 E_{11} E_{22}}{7(E_{22} + 17E_{11})} \quad (40)$$

donde

$$E_{11} = E_m + V_f(E_f - E_m)$$

$$E_{22} = E_m \left[ \frac{2V_f(R - 1) + (R + 2)}{V_f(1 - R) + (R + 2)} \right]$$

siendo  $R$  el cociente entre el módulo transversal de la fibra y el módulo transversal de la matriz.

Tsai y Pagano (1968) [55] obtuvieron las siguientes ecuaciones empíricas para predecir el módulo elástico y el módulo de cortadura de compuestos reforzados con fibra corta orientada aleatoriamente en el plano :

$$E_c = \frac{3}{8} E_{11} + \frac{5}{8} E_{22} \quad (41)$$

$$G_c = \frac{1}{8} E_{11} + \frac{1}{4} E_{22} \quad (42)$$

Christensen y Waals (1972) [56] usaron un método de promedio para hallar las constantes elásticas isotrópicas en compuestos reforzados con fibra con orientación bidimensional y tridimensional. Para el caso bidimensional, los resultados son:

$$E_c = \frac{1}{U_1} (U_1^2 - U_2^2) \quad (43)$$

siendo:

$$U_1 = \frac{3}{8} E_{11} + \frac{G_{12}}{2} + \frac{(3 + 3v_{12} + 3v_{12}^2)G_{23}K_{23}}{2(G_{23} + K_{23})}$$

$$U_2 = \frac{1}{8} E_{11} - \frac{G_{12}}{2} + \frac{(1 + 6v_{12} + v_{12}^2)G_{23}K_{23}}{2(G_{23} + K_{23})}$$

Para el caso de orientación tridimensional de fibra corta, el módulo del compuesto reforzado con fibra corta es:

$$E_c = \frac{[E_{11} + 4(v_{12}^2 + 8v_{12} + 4)K_{23}][E_{11} + (4v_{12}^2 v_{12} + 1)K_{23}] + 6(G_{12} + G_{23})}{3[2E_{11} + (8v_{12}^2 + 84 + 7)K_{23}] + 2(G_{12} + G_{23})} \quad (44)$$

donde el módulo de compresibilidad transversal,  $K_{23}$ , módulo de cizalladura longitudinal,  $G_{12}$ , y módulo de cizalladura transversal,  $G_{23}$ , pueden obtenerse a partir de los resultados de Hill (1964) [57] y Hashin (1962) [58].

### 2.3.3 Predicción de la resistencia en un material compuesto de matriz termoplástica reforzado con fibra corta.

A diferencia de los materiales compuestos reforzados con fibra continua, los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta con orientación aleatoria poseen propiedades similares a los materiales isótropos (i.e. las propiedades macroscópicas son similares en las direcciones principales). Con el propósito de predecir la resistencia en materiales compuestos reforzados con fibra corta y orientación aleatoria varios modelos se han propuesto en la literatura.

La mayor parte de los modelos de predicción de la resistencia en compuestos reforzados con fibra corta fueron desarrollados a partir de la regla de las mezclas. Kelly y Tyson (1965) [59] modificaron la contribución de la resistencia de las fibras al asumir que el flujo plástico se producía durante la transferencia de carga entre las fibras y la matriz:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f (1 - l_c/2l) + \sigma_m V_m \quad (45)$$

siendo  $\sigma_c$  la tensión de rotura del compuesto,  $\sigma_f$  y  $\sigma_m$  la resistencia de la fibra y la matriz, respectivamente;  $l$  la longitud de las fibras y  $l_c$  la longitud crítica de las fibras.

Piggot (1980) tuvo en cuenta los efectos elásticos como los plásticos en su teoría de resistencia de compuestos reforzados con fibra. Para compuestos con orientación aleatoria en las tres dimensiones sugirió un límite superior de resistencia:

$$\sigma_c = \frac{1}{5} (V_f \sigma_f) + V_m \sigma_m \quad (46)$$

Vinson y Chou (1975) [60] modificaron la regla de las mezclas de compuestos reforzados con fibra continua para su aplicación en compuestos reforzados con fibra corta:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f F(l/l_c) + \sigma_f (1 - V_m) \quad (47)$$

donde  $F$  es un factor que tiene en cuenta el efecto de la longitud de las fibras. A ratios de aspecto elevados  $l \gg l_c$  es razonable esperar que las fibras actúen como un refuerzo continuo y  $F(l/l_c)$  se aproxime a la unidad.

Debido a que en los compuestos reforzados con fibra corta existen variaciones tanto en la longitud de las fibras así como en la orientación, Curtis (1978)[61] modificó la regla de las mezclas y obtuvo la siguiente expresión:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f F(l/l_c) C + \sigma_f (1 - V_m) \quad (48)$$

donde el factor de orientación de las fibras,  $C$ , ha sido obtenido experimentalmente, siendo 0,36 para PEEK reforzado con fibra corta de carbono en volumen de fibras  $V_f$  del 10% y 0,43 para  $V_f$  de 40%.



Fakuda y Chou (1982) [62] desarrollaron una teoría de resistencia para materiales compuestos basada en el fallo de las fibras debido a elevadas concentraciones de tensión y deformación en los extremos de las fibras.

$$\sigma_c = \sigma_f V_f P + \sigma_m (1 - V_m) \quad (49)$$

siendo  $P$  un factor de probabilidad estimado sobre una zona de control.

Hori y Onogi (1951) desarrollaron un modelo empírico de resistencia para las propiedades del papel:

$$\sigma_c = (\sigma_l \sigma_t)^{1/2} \quad (50)$$

donde los subíndices  $l$  y  $t$  hacen referencia a las dirección longitudinal y transversal respectivamente. Ambas tensiones se pueden obtener a partir de  $\sigma_l = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m$  y  $\sigma_c = (E_{22} \sigma_m) / (E_m F)$  siendo  $F$  el factor de concentración de tensiones de compuestos reforzados con fibra corta aleatoria.

Hahn (1975) [63] propuso un modelo de resistencia para compuestos reforzados con fibra corta en disposición aleatoria similar al de compuestos unidireccionales si la rotura es gradual y la regla de mezclas aplicable en la región elástica.

$$\sigma_c = \sigma_t (4/\pi) (\sigma_l / \sigma_t)^{1/2} \quad (51)$$

Donde los subíndices  $l$  y  $t$  denotan la dirección longitudinal y transversal respectivamente.

Lees (1968) obtuvo la siguiente expresión asumiendo tres mecanismos de fallo acorde a los criterios de máxima tensión para compuestos reforzados con fibra corta aleatoria.

$$\sigma_c = (2\tau/\pi) \{1 + \sigma_t / \sigma_m + \ln(\sigma_t \sigma_m / \tau^2)\} \quad (52)$$

siendo  $\tau$  la tensión plana de cortadura entre la fibra y la matriz.

Chen (1971) [64] utilizó el mismo enfoque de Lees basado en el criterio de fallo de Von Mises-Hencky con efecto de perturbaciones en los extremos de fibra:

$$\sigma_c = (2\tau/\pi) \{2 + \ln(\emptyset \sigma_r \sigma_m / \tau^2)\} \quad (53)$$

siendo  $\emptyset$  un factor de eficiencia de resistencia característico de cada sistema discontinuo y  $\sigma_r$  la resistencia del compuesto de fibra unidireccional equivalente.

La tensión longitudinal promedio de un material compuesto de matriz polimérica puede ser calculado a partir de la regla de las mezclas:

$$\sigma_c = \overline{\sigma_f} V_f + \sigma_m V_m \quad (54)$$

siendo  $\overline{\sigma_f}$  la tensión promedio de las fibras dada por la expresión:

$$\bar{\sigma}_f = \frac{1}{l} \int_0^l \sigma_f dx \quad (55)$$

La cantidad representada por la integral equivale al área bajo la curva de tensión de la fibra frente a longitud. Integrando la expresión anterior se puede obtener la tensión promedio del material como:

$$\sigma_c = \frac{1}{2} (\sigma_f) V_{f_{max}} + \sigma_m V_m \quad l < l_t \quad (56)$$

$$\sigma_c = (\sigma_f)_{max} \left(1 - \frac{l_t}{2l}\right) V_f + \sigma_m V_m \quad l > l_t \quad (57)$$

Si la longitud de la fibra es mucho mayor que la longitud de transferencia de carga ( $l_t$ ) (e.g.  $l = 100l_t$ ) el factor  $1 - (l_t/l)$  se aproxima a la unidad y la ecuación [40] puede reescribirse como:

$$\sigma_c = (\sigma_f)_{max} V_f + \sigma_m V_m \quad l \gg l_t \quad (58)$$

Dependiendo del tamaño de fibra, las ecuaciones [39],[40]y [41] pueden emplearse para predecir la tensión de rotura del compuesto reforzado con fibra corta. Cuando las fibras son menores que la longitud crítica, la tensión máxima en las fibras es menor que la resistencia promedio de estas y en consecuencia las fibras no fracturarán, independientemente de la magnitud del esfuerzo aplicado. En este caso, la fractura del compuesto se produce cuando la matriz o la interfase fallan y la resistencia de rotura del compuesto,  $\sigma_{cu}$ , es aproximadamente:

$$\sigma_{cu} = \frac{\tau_y l}{d} V_f + \sigma_{mu} V_m \quad l < l_c \quad (59)$$

Cuando la longitud de la fibra es mayor que la longitud crítica, las fibras pueden tensionarse hasta su resistencia promedio. En ese caso puede asumirse que la rotura de fibras se inicia cuando la tensión máxima de las fibras iguala la tensión de rotura de las fibras:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) V_f + (\sigma_m)_{\epsilon_f} V_m \quad l > l_c \quad (60)$$

y

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} V_f + (\sigma_m)_{\epsilon_f} V_m \quad l \gg l_c \quad (61)$$

siendo  $(\sigma_m)_{\epsilon_f}$  la tensión de la matriz en la deformación de la fractura de las fibras  $\epsilon_f$ . Una buena aproximación es igualar esta tensión a la tensión de rotura de la matriz  $\sigma_{mu}$ .

Los compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta con distribución aleatoria son de particular importancia debido a sus propiedades cuasi isotrópicas (mismas propiedades en todas las direcciones). La resistencia, así como la rigidez de un compuesto reforzado con fibra corta con distribución aleatoria puede ser estimada a partir de un análisis de laminado. En esta aproximación, la resistencia de un laminado isotrópico se usa para predecir las

propiedades de un compuesto reforzado con fibra corta aleatoria. En la práctica, la resistencia de un compuesto laminado simétrico  $[0/\pm 45/90]$  se aproxima al de un laminado isotrópico de numerosas orientaciones [65]. A partir del trabajo de Kardos se ha demostrado que la forma más precisa de predecir las resistencia de un sistema de orientación aleatoria en fracciones de volumen de refuerzo de interés en aplicaciones de ingeniería es a partir del modelo de láminas. En la Figura 41 se muestra el ajuste experimental de Kardos con los resultados experimentales obtenidos por Lavengood [66]. También se muestran las predicciones de Chen [67] y Lees [68].

Debe señalarse que en compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra corta fabricados a partir de moldeo por inyección, la orientación a través del molde varía acorde al flujo en el interior del molde. Debido a ello, la resistencia del molde será dependiente tanto del estado de tensión local como de la orientación de las fibras.

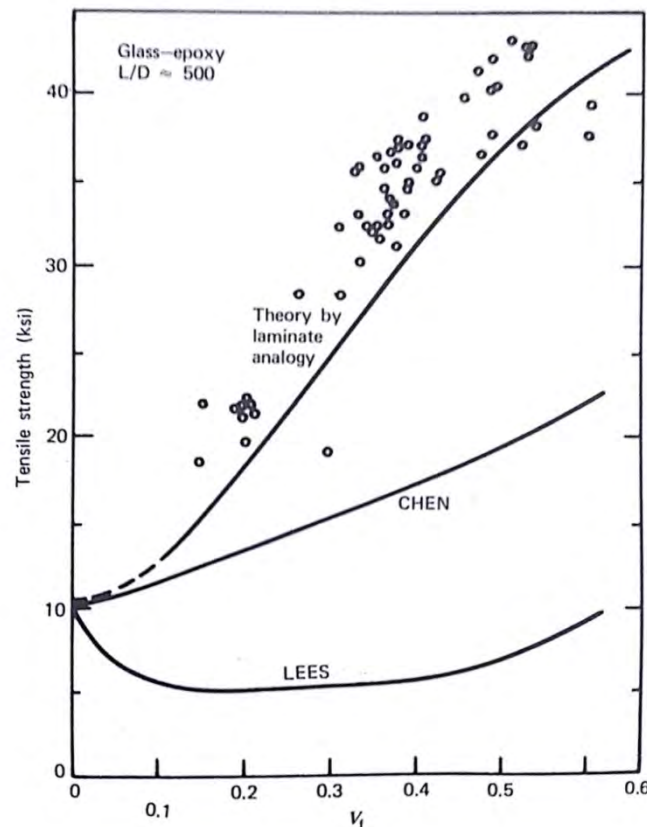


Figura 41 Dependencia experimental y teórica de la resistencia a tracción de un compuesto epoxy-fibra de vidrio con la fracción de volumen de las fibras [3].

#### 2.3.4 Medición de la distribución de la orientación de las fibras.

La distribución de la orientación de las fibras tiene una gran influencia en las propiedades del material. El refuerzo proporcionado por cada fibra individual depende en la orientación con respecto al eje de carga. Es evidente, a raíz de los cálculos realizados en la sección anterior,

que la característica más importante para determinar las propiedades mecánicas de los polímeros termoplásticos es la distribución de la orientación de las fibras.

El primer paso para realizar el análisis de imágenes de las secciones es preparar una sección de la muestra cortándola en una dirección, normalmente perpendicular a la dirección del flujo en el moldeado por inyección. El método más común de medición de la orientación de las fibras es mediante el microscopio óptico y un software de procesamiento de imágenes. El analizador de imágenes mide el ratio de aspecto (máximo diámetro/mínimo diámetro) de la imagen elíptica de cada sección de fibra en el campo de visión. El recíproco a esta cantidad es el  $\cos\phi$  donde  $\phi$  es el ángulo entre el eje de la fibra y el perpendicular al plano del análisis. Las orientaciones de las fibras se determinan mediante la forma y orientación de las intersecciones elípticas con el plano de la sección.

La orientación de las fibras puede ser representado mediante un parámetro de orientación descrito por Fakirov y Fakirova [69] que usaron dos parámetros introducidos por Hermans [70] para describir la orientación de las fibras en polímeros cristalinos. Asumiendo una distribución planar de las fibras, el parámetro de orientación de Hermans  $f_p$  tiene la forma de:

$$f_p = 2 \langle \cos^2 \phi \rangle \geq -1 \quad (62)$$

Donde:

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\sum N(\phi) \cos^2 \phi}{\sum N(\phi)} \quad (63)$$

El parámetro de orientación modificado de Hermans  $f'_p$  posee la forma:

$$f'_p = 2 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1 \quad (64)$$

donde:

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\sum N(\phi) \cos^2 \phi}{\sum N(\phi)} \quad (65)$$

El ángulo que el eje mayor de la elipse forma con la dirección  $y$  es igual a  $\theta$ . El ángulo que el eje de la fibra OF forma con la dirección principal del flujo (*eje x*) es igual a  $\phi$  y se determina calculando los ratios de aspecto de las intersecciones fibrilares:

$$\cos\phi = \frac{r}{R} = \frac{\text{longitud del eje menor}}{\text{longitud del eje mayor}} \quad (66)$$

En un material donde las fibras de refuerzo están orientadas al azar los parámetros de orientación  $f_p$  y  $f'_p$  son cero. Si las fibras están alineadas paralelas a la dirección de flujo entonces  $f_p$  y  $f'_p = 1$  y si las fibras están alineadas de forma perpendicular a la dirección de flujo  $f_p$  y  $f'_p = -1$ .

## 2.4 IMPACTO EN MATERIALES COMPUESTOS

Atendiendo al concepto físico del término, se define habitualmente el impacto como un proceso de contacto entre dos o más sólidos en el que las fuerzas de interacción alcanzan valores elevados en un breve intervalo de tiempo [71]. Se trata de un proceso en el que no existe una situación de equilibrio y en consecuencia, diferentes partes de la estructura impactada pueden estar sometidas a estados tensionales muy distintos. En cualquier proceso de contacto entre sólidos aparecen fenómenos de transmisión de ondas de tensión que se propagan por el medio. La velocidad de deformación es varios órdenes de magnitud superior a la correspondiente en ensayos estáticos. A continuación se describen los impactos de alta y baja velocidad, junto con las principales propiedades en la protección frente a impacto de materiales compuestos de matriz termoplástica

### 2.4.1 Impacto de alta velocidad en materiales compuestos

En una estructura de material compuesto los mecanismos de los procesos de impacto de alta velocidad están gobernados por las propiedades mecánicas del proyectil y la estructura, condiciones de impacto, configuración del compuesto y geometría del proyectil y la placa.

De forma general, el fallo de los materiales compuestos por impacto a alta velocidad se produce en la región cercana al impacto pudiendo intervenir diferentes mecanismos de fallo. En materiales compuestos de fibra de carbono/epoxi este tipo de impacto produce una respuesta localizada en el material en las cercanías del punto de impacto debido a la formación de un tapón de cortadura. A velocidades de impacto inferiores a la que se produce la perforación se tiene que la extensión del daño de incrementa con la velocidad de impacto debido a la deflexión de la placa hasta que se alcanza el límite balístico [72].

Un parámetro importante para los estudios de comportamiento de materiales compuestos a alta velocidad es el límite balístico. El límite balístico se define como la velocidad máxima que alcanza el proyectil antes de que suceda el fallo por penetración. Esta velocidad puede determinarse por medio de pruebas experimentales o métodos teóricos.

Un requisito esencial para una correcta modelización de la respuesta frente a impacto de cualquier estructura de aplicaciones en ingeniería es el conocimiento de las propiedades de los materiales usados en la fabricación de la estructura a las velocidades de deformación adecuadas. Las principales propiedades de interés de los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra son el módulo de elasticidad y la resistencia al fallo, propiedades que dependen de manera significativa de la orientación de las fibras, velocidad de aplicación de la carga, adhesión entre las fibras y la matriz y naturaleza y geometría de las fibras.

Las estructuras fabricadas a partir de materiales compuestos pueden experimentar cargas impulsivas en distintos tipos de situaciones (góndolas del sistema de propulsión de una aeronave al ser sometido a impacto de aves y fenómenos atmosféricos como hielo o granizo).

No todas las estructuras fabricadas a partir de materiales compuestos están diseñadas con el objetivo de maximizar la absorción de energía en fenómenos de impacto, pero en muchos casos es evidente que este tipo de estructuras pueden estar sometidas a cargas impulsivas durante el servicio, lo que genera un gran interés en conocer su respuesta frente al impacto.

Las propiedades de impacto de un material representan su capacidad para absorber y disipar energía bajo cargas de impacto súbitas. Las cargas de impacto de elevadas velocidades de deformación están presentes en multitud de aplicaciones que los materiales compuestos tienen en el sector de la ingeniería. La aptitud de un material compuesto para tales aplicaciones se determina no solo con los típicos parámetros de diseño sino también mediante sus propiedades de impacto y absorción de energía. Con frecuencia, los intentos de mejorar las propiedades a tracción desembocan en un descenso de las propiedades de impacto. Por ejemplo, los compuestos de elevado módulo de elasticidad reforzados con fibra son más frágiles que los compuestos reforzados con vidrio de menor módulo. Si un material es sensible a la velocidad de deformación, sus propiedades mecánicas no podrán ser empleadas en el diseño contra fallo por impacto debido a que los modos de rotura en condiciones de impacto difieren de las observadas en ensayos estáticos.

Esto pone de manifiesto la importancia de la buena comprensión del comportamiento frente a impacto de los materiales compuestos para un diseño estructural seguro y eficiente, así como en el desarrollo de nuevos compuestos con óptimas propiedades tanto de impacto como de tracción.

La resistencia al impacto depende una gran cantidad de variables incluyendo la temperatura, velocidad de deformación, estado tensional, anisotropía, geometría de la pieza ensayada, métodos de fabricación y condiciones ambientales. Como consecuencia, existe una débil correlación entre los datos de ensayo del material y el funcionamiento real del producto.

#### **2.4.2 Impacto de baja velocidad en materiales compuestos**

Los problemas de cargas impulsivas pueden ser clasificados según la velocidad del proyectil. Desde ese punto de vista se pueden definir entonces impactos de baja o alta velocidad. En un impacto de baja velocidad las ondas de tensión generadas alcanzan los bordes de la estructura y pueden ser reflejadas durante todo el proceso de impacto. Debido a ello, la respuesta de la estructura en impactos a baja velocidad es global y está controlada por la geometría y las condiciones de contorno. Por el contrario, en impactos a alta velocidad la respuesta de la estructura está controlada por la propagación de ondas de tensión en dirección del espesor de la placa y en este caso la respuesta frente a este tipo de impacto está controlada por las propiedades del material en las cercanías de la zona impactada y es básicamente independiente de la geometría y las condiciones de contorno. No existe un límite claro entre los impactos de alta y baja velocidad. Una definición ampliamente usada por los investigadores es definir 100 m/s como la velocidad mínima a la cual se puede considerar un impacto como de alta velocidad [71]. Otros autores como Sjöblom han considerado velocidades de impacto inferiores como de 10 m/s.

La penetración en el material sucede cuando la velocidad de impacto es lo suficientemente alta para causar una fractura a través del espesor del material. Hay numerosas situaciones prácticas en las que el impacto no resulta en la perforación del material pero produce daño en él, lo que desemboca en una pérdida de resistencia aunque el daño no sea visible. Estos impactos que no causan fractura a través del espesor de la placa se denominan impactos de baja velocidad y cuando un material compuesto sufre este tipo de impacto, es importante determinar el nivel de daño teniendo en cuenta la resistencia residual después del impacto.

Los ensayos de impacto a baja velocidad se llevan a cabo para estudiar el daño localizado sin destruir el espécimen. Después del ensayo el espécimen es inspeccionado visualmente y mediante técnicas no destructivas para detectar daños internos y superficiales; además de llevarse a cabo ensayos estáticos de tensión y compresión para determinar las propiedades posteriores al impacto.

En general los impactos a baja velocidad se producen por el choque de un objeto con una masa considerable contra una estructura o componente. No obstante, este tipo de impactos también pueden producirse durante el proceso de fabricación y durante el servicio. Los daños producidos por este tipo de impactos en fabricación y mantenimiento se deben a golpes de herramientas y equipamiento de trabajo sobre la superficie de la estructura a causa de una negligencia. El daño causado por impactos de baja velocidad no es visible en muchas ocasiones sobre la superficie impactada y puede pasar desapercibido en una inspección visual rutinaria, quedando en servicio piezas dañadas. En muchas situaciones [73], el nivel de impacto para el cual se produce un impacto visible es mucho mayor que el nivel que produce una pérdida significativa de propiedades mecánicas. En materiales compuestos los daños pueden ser no visibles, especialmente cuando se someten a impactos de baja velocidad debido a que causan una grave disminución de la resistencia del material.

A partir de la información obtenida en la literatura se ha demostrado que impactos de baja energía pueden reducir la capacidad de absorción de energía de un componente fabricado a partir de materiales compuestos un 50% [74][75]. Los impactos a baja velocidad suelen ser considerados de gran interés debido a que el daño que producen en la estructura puede pasar desapercibido en una inspección visual pudiendo reducir significativamente las propiedades del material.

Morton y Godwin [76] compararon el daño de impacto a baja velocidad en laminados reforzados con epoxy y PEEK como los materiales de matriz. Observaron que la energía para producir la perforación era considerablemente más alta en el PEEK, aunque la energía para producir marcas de daño por impacto era aproximadamente igual para ambos compuestos.

### 2.4.3 Límite balístico

Uno de los problemas con los que se encuentra el ingeniero que diseña protecciones frente a impacto es la determinación de la velocidad del proyectil por debajo de la cual, este no perforará el blanco. Para ello es preciso disponer de algún criterio que distinga la penetración sin perforación de la perforación completa. En la Figura 42 [89] se muestran varios criterios.

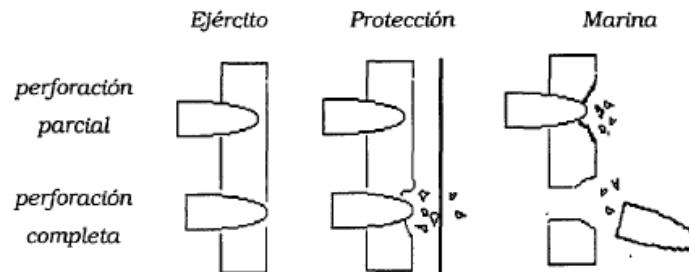


Figura 42 Criterios de perforación completa y parcial

Según el criterio del ejército americano, existe perforación completa si la punta del proyectil alcanza la cara posterior del blanco, existiendo paso de luz a su través. Según el criterio de protección, hay perforación completa cuando se perfora una lámina testigo situada a 6 pulgadas de la superficie trasera del blanco. Finalmente, según el criterio de la armada norteamericana, se considera perforación completa cuando más de la mitad del proyectil perfora el blanco.

La velocidad para la que no existe perforación completa se denomina habitualmente como límite balístico. Las técnicas para determinar esta velocidad se clasifican en deterministas y probabilistas [71]. En el primer caso el límite balístico es determinado por aplicación de principios físicos (ecuaciones de conservación y ecuaciones constitutivas de los materiales), asumiendo hipótesis simplificativas que reducen la complejidad del problema. La hipótesis probabilista consiste en ensayar cada configuración proyectil-blanco a fin de obtener una curva de probabilidad de perforación (Figura 43 [71]). De esta forma, el límite balístico se define como la velocidad de impacto,  $V_p$ , para la que existe una probabilidad de perforación  $p$ . El modo más común de expresar esta velocidad crítica es mediante  $V_{50}$ .

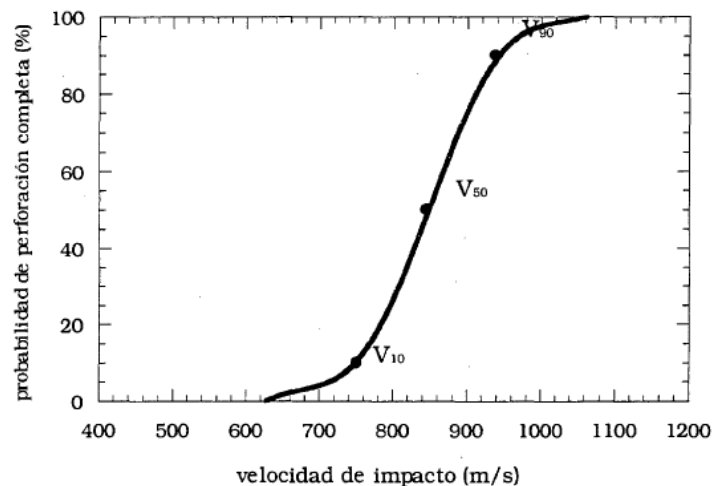


Figura 43 Curva de probabilidad de perforación [71].



### 2.4.3 Energía de iniciación y propagación de la fractura

La evolución de la carga con respecto al tiempo en un ensayo de impacto se puede muestra esquemáticamente en la Figura 44 [77]. Esta evolución se puede dividir en dos regiones distintas: una región de inicio de la fractura y una región de propagación de la fractura.

Las energías de iniciación y propagación se determinan a partir de las mediciones de la carga dinámica y velocidad del cabezal de impacto durante el tiempo de contacto. Las señales de velocidad y tiempo son integradas mediante una instrumentación adecuada para producir la variación acumulada de energía en función del tiempo. Tanto la respuesta carga–tiempo como energía –tiempo son usados posteriormente para el análisis de absorción de energía [77].

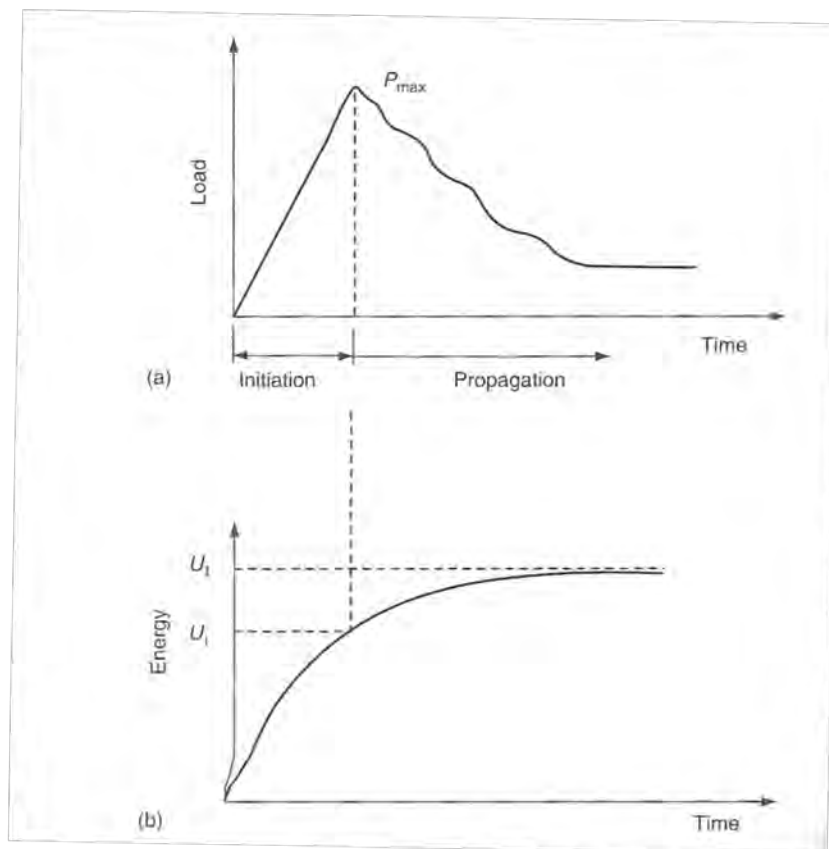


Figura 44 Curvas (a) carga-tiempo y (b) energía-tiempo obtenidas en ensayos instrumentados de impacto.

El comportamiento previo a la fractura representa la energía elástica en la placa antes de que suceda la fractura inicial. En especímenes con fibra orientada la energía de deformación es almacenada principalmente por las fibras y la contribución de la matriz es insignificante. La energía almacenada en las fibras es:

$$E_f = \frac{\sigma_f^2}{6E_f} v_f \quad (67)$$

donde  $\sigma_f$  es la tensión longitudinal en el exterior de las fibras,  $E_f$  es el módulo de elasticidad de las fibras y  $v_f$  la fracción de volumen de las fibras. Esta ecuación indica que la absorción de energía en esta región se ve incrementada usando fibras de inferior módulo de elasticidad y aumentando la fracción de volumen de fibras.

Al incrementar la carga durante la fase de iniciación de la fractura la energía de deformación elástica se acumula en la placa y no se observa evidencias de fractura total aunque pueden tener lugar mecanismos microscópicos de fractura como microrrotura de fibras en el lado sometido a compresión o separación de la interfase fibra-matriz. Cuando se alcanza un valor de carga crítico al final de la fase de iniciación de la rotura el compuesto falla, ya sea mediante una rotura a tracción o de cortadura dependiendo de los valores relativos de las resistencias a tracción y a cortadura interlaminares [3]. En este momento la fractura puede propagarse de forma catastrófica frágil o de forma progresiva y absorbiendo energía a bajos niveles de carga. La energía total de impacto,  $U_t$ , es la suma de la energía de iniciación ( $U_i$ ) y propagación ( $U_p$ ).

$$U_p = U_t - U_i \quad (68)$$

Un material frágil de elevada resistencia posee una energía de iniciación y una energía de propagación pequeña. Por el contrario, un material dúctil de menor resistencia posee una energía de iniciación pequeña y una elevada energía de propagación.

La energía total absorbida por el espécimen ( $E$ ) se obtiene a partir de una corrección del área bajo la curva carga-tiempo ( $E_a$ ) debido a la reducción de velocidad que sufre la punta del indentador durante el contacto con el espécimen [3]:

$$E = E_a \left(1 - \frac{E_a}{4E_0}\right) \quad (69)$$

$$E_a = v_o \int P dt \quad (70)$$

donde  $v_o$  es la velocidad inicial de impacto y  $P$  representa el valor instantáneo de carga durante el ensayo.  $E_0$  es la máxima energía de impacto disponible ( $= 1/2 mv_o^2$ ).

#### 2.4.4 Propiedades relevantes en la protección frente a impacto

La resistencia frente a impacto de termoplásticos reforzados con fibra corta está influenciada por distintos parámetros estructurales de una forma mucho más compleja que en la resistencia a tracción debido a que la resistencia frente a impacto es un problema energético y depende de la deformación y resistencia a la tracción a elevadas velocidades de deformación. En la Figura 45 [78] se muestra la resistencia frente a impacto de diferentes materiales compuestos de matriz termoplástica en función de la fracción de volumen de fibras de refuerzo. Únicamente en algunos casos la resistencia frente a impacto se recuperó a elevadas

concentraciones de fibra, aunque los valores siempre son inferiores a los de la matriz sin reforzar. La adición de fibras cortas de vidrio a una matriz dúctil proporciona un ligero incremento de la resistencia frente a impacto en el mejor de los casos [78].

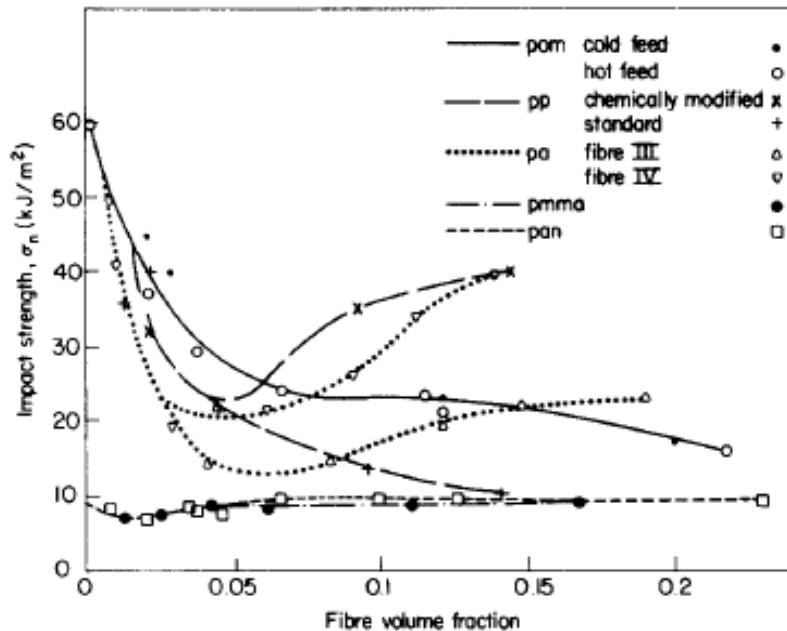


Figura 45 Resistencia frente a impacto para diferentes tipos de termoplásticos reforzados con fibra corta en función de la fracción de volumen de fibras.

Para determinar los parámetros que influyen en la resistencia frente a impacto (ductilidad de la matriz, tipo de fibra, distribución de la fibra, etc.) debe considerarse la dependencia de la resistencia frente a impacto con la temperatura.

La Figura 46 [78] muestra la resistencia frente a impacto en función de la fracción de volumen de fibras para dos tipos de polipropileno (estándar y químicamente modificado para aumentar la adhesión interfacial entre fibras cortas y matriz). En la figura puede apreciarse también la fragilización del polipropileno mediante la adición de fibra de vidrio. Este proceso de fragilización se encuentra presente en todos los materiales que experimentan grandes deformaciones plásticas. Cualquier perturbación de los mecanismos y procesos de absorción de energía (e.g. iniciación prematura de la grieta en los extremos de la fibra debido a concentración de tensiones) provoca una reducción de la resistencia frente a impacto. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, cuando la matriz no puede experimentar deformaciones plásticas, el material se comporta de forma frágil; a mayores concentraciones de fibra y especialmente en materiales con buena adhesión entre las fibras y la matriz se incrementa la resistencia frente a impacto aunque no se alcancen los altos valores del compuesto a temperatura ambiente. A concentraciones de volumen de fibra superiores al 20%, la resistencia frente a impacto deja de depender de la temperatura.

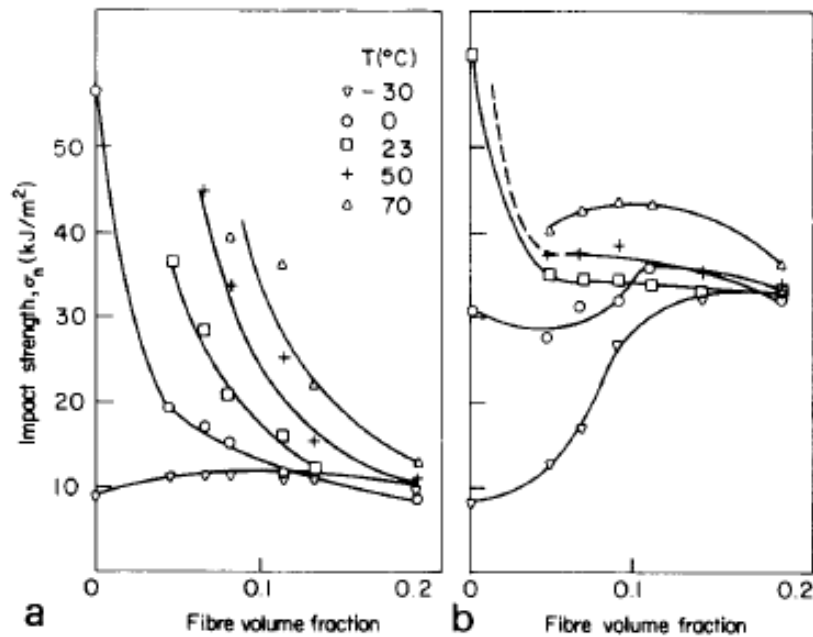


Figura 46 Resistencia frente a impacto de polipropileno estándar (a) y químicamente modificado (b) a varias temperaturas de ensayo.

La ligera mejora de la resistencia frente a impacto al aumentar el contenido de fibras a bajas temperaturas se debe principalmente al incremento de la resistencia a la tracción a través de la cual se incrementa la energía elástica almacenada. La Figura 47 [78] muestra los diagramas de fuerza desplazamiento durante ensayos de Charpy en flexión en tres puntos para el polipropileno reforzado con fibra corta de vidrio químicamente modificado. Las filas representan temperaturas de ensayo constante y las columnas contenido de fibra constante.

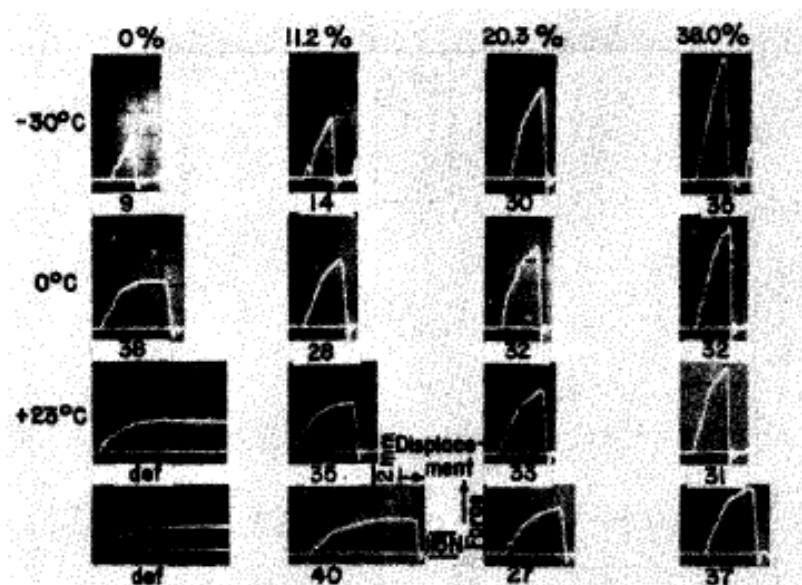


Figura 47 Curvas carga desplazamiento registradas durante ensayos de resistencia frente a impacto.

En materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta, la disminución de la temperatura o la adición de fibras cortas de vidrio reducen la deformación y en

consecuencia la resistencia frente a impacto. El incremento de la cantidad de fibra corta a temperatura constante aumenta la resistencia a flexión.

La resistencia frente a impacto deja de depender de la temperatura a elevados contenidos de fibra. Esta tendencia se muestra en la Figura 46 y se confirma en la Figura 47. La menor resistencia a elevadas temperaturas viene acompañada de una mayor deformación y absorción de energía durante el impacto. A menores temperaturas, la fragilidad de la matriz viene acompañada de una mayor resistencia mecánica del compuesto. En este sentido, las áreas bajo las curvas fuerza/desplazamiento se mantienen constantes a elevadas fracciones de volumen de fibras, así como la resistencia frente a impacto.

Al aumentar suficientemente la temperatura, el modo de deformación de un compuesto frágil puede cambiar de formación de grietas preferenciales a deformación de cortadura, acompañada de una mejor resistencia frente a impacto como puede observarse en la Figura 48 [78] a expensas de una reducción de la resistencia a tracción.

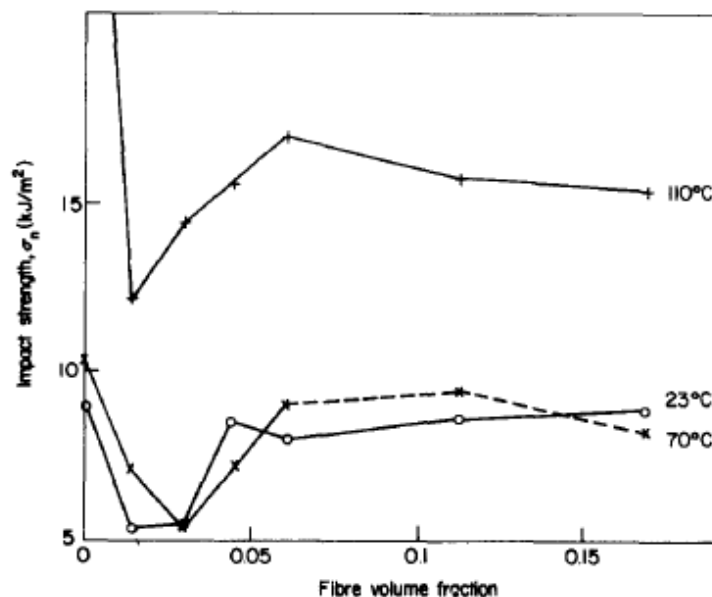


Figura 48 Resistencia frente a impacto del polímero termoplástico PMMA reforzado con fibra corta de vidrio a varias temperaturas de ensayo.

En materiales compuestos reforzados con fibra, el comportamiento frente a impacto se espera que sea un fenómeno dependiente del tiempo, es decir, dependiente de la velocidad con la que el martillo impacte el espécimen. Rotem y Lifshitz [79] mostraron que la tensión de rotura de termoplásticos reforzados con fibra se incrementaba como función de la velocidad de carga en la dirección de las fibras. Posteriormente, Broutman et al. [80] realizaron sus estudios de impacto en torre de caída de peso variando numerosos parámetros experimentales, incluyendo orientación de las fibras, resistencia interfacial entre las fibras y la matriz, velocidad de impacto, peso de caída y dimensiones de las muestras ensayadas. A partir de fotografía de alta velocidad los autores pudieron realizar importantes observaciones en el fenómeno de fractura y mecanismos asociados de absorción de energía.

El efecto de la velocidad de deformación en la tenacidad de rotura ( $K_c$ ) del PEEK y PEEK reforzado con fibra corta de vidrio a temperatura ambiente puede observarse en la Figura 49 [78]. Estos resultados indican que la reducción de la tenacidad de fractura sucede de forma monotónica en ambos materiales al incrementar la velocidad de deformación. La reducción de  $K_c$  se puede explicar por una reducción en la movilidad molecular y en consecuencia una menor ductilidad de la matriz a mayores velocidades de deformación.

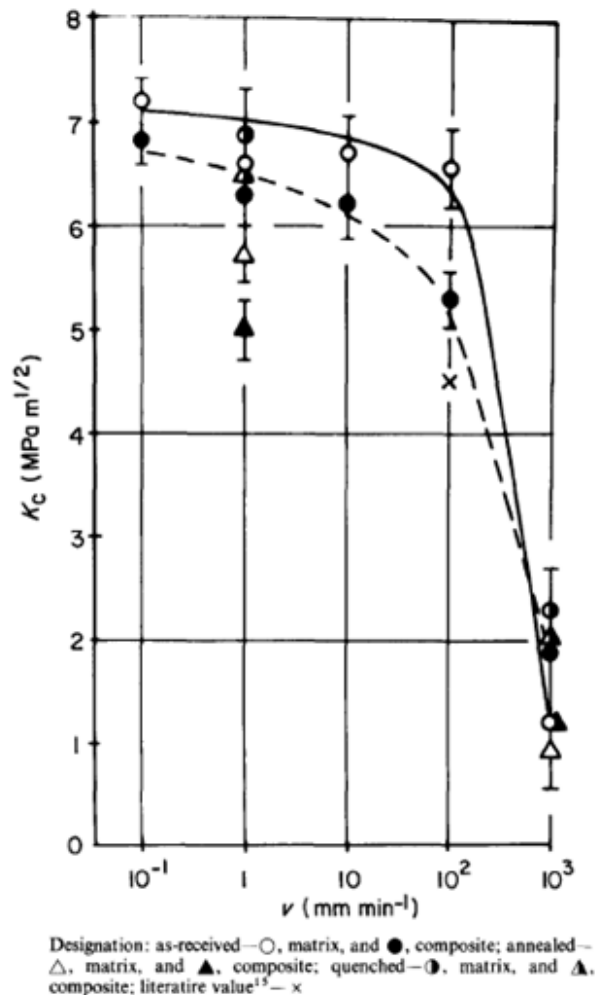


Figura 49 Variación de la tenacidad de rotura frente a la velocidad de deformación a temperatura ambiente para el PEEK sin reforzar y PEEK reforzado con fibra corta de vidrio.

Uno de los principales factores que afectan a las propiedades de impacto de un compuesto unidireccional es el tipo de fibra [77]. Los compuestos reforzados con fibra de vidrio E absorben una mayor cantidad de energía durante el impacto debido a la elevada deformación de rotura de las fibras de vidrio E. La inferior deformación de rotura de los compuestos reforzados con fibras de carbono y boro conduce a menores energías absorbidas durante el impacto. Aumentar el volumen de fibras también conduce a un incremento en la absorción de energía en el impacto para compuestos laminados de carbono-epoxy como se indica en la Figura 50 [77].

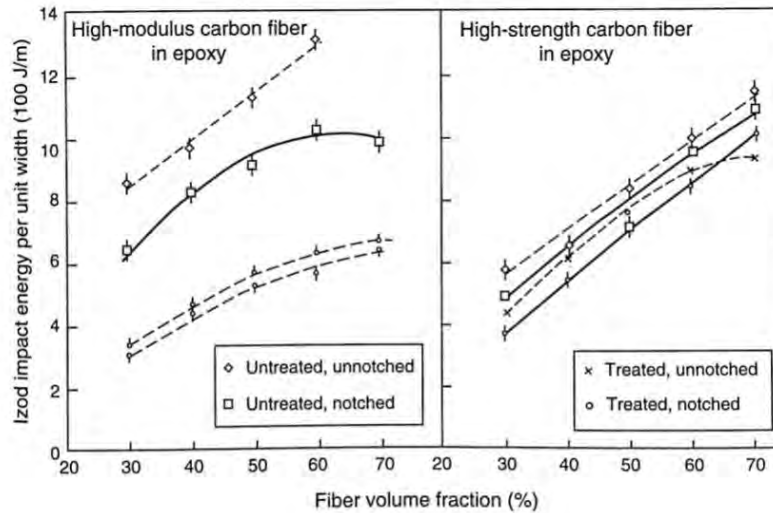


Figura 50 Variación de la energía de impacto de una muestra sin entalla con la fracción de volumen de fibras para compuestos laminados de matriz termoestable reforzados con fibra de carbono.

En el caso de matrices dúctiles, las fibras limitan la elongación de la matriz y la adición de fibras rígidas reduce de manera significativa la tenacidad del compuesto. Por otra parte, la adición de fibras a una matriz frágil puede incrementar la tenacidad debido a los diferentes mecanismos de fractura que origina la adición de una segunda fase con mayores propiedades.

La resistencia de cortadura interfacial es una de las propiedades más importantes en el comportamiento de materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta frente a impacto ya que es un parámetro que determina el mecanismo de fallo de las fibras durante la rotura (ya sea rotura o arranque). La interfase fibra-matriz es un factor crítico que influencia la energía de impacto debido a que es la responsable de la transferencia de carga a las fibras. Se ha demostrado que una mayor adhesión entre las fibras y la matriz proporcionan materiales compuestos más resistentes. En general, la resistencia de cortadura interfacial (Interfacial Shear Strength,  $\tau_i$ ) se acepta como una manifestación de la adhesión entre las dos fases del compuesto (fibra y matriz). Zhu et al [81] describieron un aumento de la resistencia de cortadura de un 45% mediante la incorporación de nanotubos de carbono.

Usando el modelo de Kelly y Tyson [59] , Bowyer y Bader [82] obtuvieron un método para calcular  $\tau_i$  . En esta teoría de refuerzo, la predicción de la tensión de un material compuesto reforzado con fibra corta ( $\sigma_c$ ) para una determinada deformación se efectúa separando las respectivas contribuciones de fibras subcríticas ( $X$ ), supercríticas ( $Y$ ) y de la matriz ( $Z$ ), de forma que:

$$\sigma_c = \eta_0(X + Y) + Z \quad (71)$$

donde:

$$X = \sum_{L_i < L_c} \frac{L_i \tau}{2r} V_i$$

$$Y = \sum_{L_i > L_c} \left( 1 - \frac{\sigma_f^u}{2L_j \tau} \right) \sigma_f^u V_j$$

$$Z = \sigma_m (1 - V_f)$$

$$L_c = \frac{r \sigma_f^u}{\tau}$$

Siendo  $\eta_0$  el factor de eficiencia de orientación,  $L$  la longitud de la fibra,  $\sigma_m$  la tensión de la matriz para una determinada deformación,  $\sigma_f^u$  la tensión de la fibra en el límite de rotura,  $V_i$  y  $V_j$  los contenidos en volumen de las fibras subcríticas y supercríticas, respectivamente y  $r$  el radio de la fibra.

Sarasua et al. estudiaron el comportamiento mecánico del PEEK reforzado con fibra corta de carbono y vidrio en ensayos de tracción uniaxial. El comportamiento mecánico fue determinado mediante ensayos de tracción y ensayos ultrasónicos. El uso de curvas de tensión-deformación en el modelo de Bowyer-Bader demostró que los valores de tensión de cortadura entre las fibras y la matriz, así como la longitud crítica de las fibras, del PEEK reforzado con fibra corta de carbono eran mayores que las del PEEK reforzado con fibra corta de vidrio. Estas predicciones fueron confirmadas mediante SEM, ya que este análisis reveló una mayor adhesión de las fibras de carbono que las de vidrio a la matriz de PEEK. Todos estos resultados evidencian que el PEEK ofrece unas propiedades interfaciales superiores a cualquier otro termoplástico.

Ramsteiner et al. estudiaron las propiedades de impacto en materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta de vidrio. En sus resultados (Tabla 3 [78]) se observa que a mayores resistencias de cortadura interfaciales, mayor es la ductilidad de los termoplásticos reforzados con fibra corta de vidrio. Esta misma conclusión se puede alcanzar observando que la ductilidad del PEEK/CF30 es mayor que la ductilidad del PEEK/GF30 en los resultados de Sarasua et al. Si el material debe proporcionar una elevada resistencia frente a impacto se requiere una resistencia de cortadura interfacial similar a la resistencia de cortadura de la matriz.

Las propiedades mecánicas del PEEK están influenciadas por el grado de cristalinidad. Varios autores han mostrado que un incremento en grado de cristalinidad produce un aumento en el módulo de elasticidad y límite elástico y un descenso de la tenacidad de rotura. [83][84].

La adición de fibras con propiedades mecánicas superiores a las de la matriz mejora las propiedades mecánicas del compuesto (resistencia y rigidez) y modifica las curvas de tensión-deformación desde un comportamiento dúctil (termoplástico sin reforzar) hasta uno frágil (matriz termoplástica reforzada con fibra corta). Los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta mejoran las propiedades mecánicas de la matriz sin reforzar a costa de perder su ductilidad. Al contrario que los materiales dúctiles o tenaces, los cuales rompen tras sufrir acusadas deformaciones plásticas, los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta poseen un comportamiento frágil y absorben relativamente poca energía en el proceso de rotura.



La energía absorbida por unidad de volumen viene dada por:

$$\frac{dE_{def}}{dV} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (72)$$

Si un material rompe prácticamente sin deformación, las componentes del tensor deformación  $\varepsilon_{ij}$  resultan pequeñas y la energía absorbida por unidad de volumen es baja. La fragilidad de un material se relaciona con la velocidad de propagación o crecimiento de grietas en su interior. Esto supone un alto riesgo de fractura súbita de materiales frágiles una vez sometidos a esfuerzo. Por el contrario, los materiales tenaces y dúctiles son aquellos capaces de frenar el avance de grietas. Es importante destacar que el tipo de rotura que ofrece un material (frágil o dúctil) depende de la temperatura. Así, mientras algunos materiales como los termoplásticos suelen dar roturas dúctiles a temperatura ambiente, por debajo de su temperatura de transición vítrea experimentan roturas frágiles.

**Tabla 3 Resistencia de cortadura interfacial, resistencia de cortadura de la matriz y resistencia frente a impacto de polímeros reforzados con fibra corta de vidrio a 25°C.**

Material	Property*		
	$\tau_{fm}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_v/\sqrt{3}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$a_n$ (kJ/m <sup>2</sup> )
PA (Nylon 6)			
fibre I			
(uncoated) 33		45	25
fibre II			
(commercial) 44			32
fibre III			
(commercial) 47			50
fibre IV			
(special) 54			60
PP (standard)		19	
+ fibre II 7			10
PP (chem. modified)		22.5	
+ fibre II 23			34
PMMA		> 30	
+ fibre V 19			9
SAN		> 50	
+ fibre I 11			10
+ fibre VI 14			10
POM		33	
+ fibre III ~ 15			~ 18

\*  $\tau_{fm}$  = interfacial shear strength;  $\sigma_v/\sqrt{3}$  = matrix shear strength;  $a_n$  = impact strength

La tensión de cortadura interfacial ( $\tau_i$ ) en la interfase fibra – matriz influencia de forma crítica el modo de fallo de los materiales compuestos, así como su capacidad de absorción de energía durante un fenómeno de impacto. Varios investigadores [85][86][87] han citado que la energía absorbida por materiales compuestos de matriz termoplástica laminados reforzados con fibra durante el impacto se ve reducida cuando las fibras poseen una mayor adhesión a la matriz. Cuando el nivel de adhesión entre las fibras y la matriz es alto, el modo de fallo es frágil y en consecuencia la energía absorbida durante el impacto es baja. A muy bajos niveles de adhesión se produce un proceso de múltiple delaminación sin rotura de fibras. Aunque la energía absorbida durante el impacto es elevada, la rotura se produce de forma catastrófica. La delaminación progresiva producida a niveles intermedios de adhesión produce energías de absorción durante el impacto de mayor magnitud.

Karsly et al. [88] estudiaron la influencia de la longitud inicial de las fibras en el termoplástico polipropileno reforzado con fibra corta de carbono. Acorde a los resultados en ensayos de tracción, el incremento de la fracción de volumen de las fibras cortas de carbono aumentaba la resistencia y módulo de tracción mientras que disminuía la elongación de rotura. Los ensayos de dureza Rockwell demostraron que la dureza del compuesto se incrementaba notablemente con el contenido de fibras y que la longitud inicial de las fibras no tenía efectos significativos en las propiedades del compuesto.

Yeung y Broutman [87] demostraron la correlación existente entre la energía de impacto y la tensión de cortadura interfacial (ILSS) en la fibra-matriz para matrices epoxy y poliéster (Figura 51 y 52) [78]. Los autores emplearon diferentes agentes de acoplamiento compuestos reforzados con fibras de vidrio E para alcanzar diferentes niveles de ILSS en ensayos de cortadura sobre vigas cortas. Se observó que la energía de iniciación de la fractura ( $U_i$ ) aumentaba en ambos compuestos conforme lo hacía la tensión de cortadura interfacial.

En el caso del compuesto de matriz de poliéster, las curvas de energía de impacto ( $U_t$ ) y propagación ( $U_p$ ) poseen un punto mínimo. Por encima de ese punto mínimo (punto de ILSS crítico), la energía total de impacto se incrementa al aumentar la tensión de cortadura interfacial. Para valores inferiores al valor crítico de tensión de cortadura interfacial, la energía de impacto decrece con la ILSS. Como se indica en la Figura 51, el modo principal de fallo por debajo del punto crítico es la delaminación, mientras que por encima del punto crítico, la rotura de fibras es el modo de rotura predominante. La energía de iniciación de fractura del compuesto de matriz epoxy es mucho mayor que el de poliéster, lo cual refleja su mayor resistencia a flexión [77].

En el caso del compuesto de poliéster-fibra de vidrio, la resistencia al impacto puede ser optimizada reduciendo la adhesión interfacial. De este modo se observa que la mayor absorción de energía durante el impacto se produce cuando la tensión de cortadura interfacial es menor. Debe tenerse en cuenta que la iniciación de la fractura requiere menos energía cuando la adhesión entre las fibras y la matriz es débil y que la mayor parte de la energía absorbida se produce durante el proceso de delaminación durante la fase de propagación de la fractura. El espécimen soporta menos carga durante la propagación pero absorbe una mayor cantidad de energía debido a las mayores deformaciones que el espécimen puede soportar.

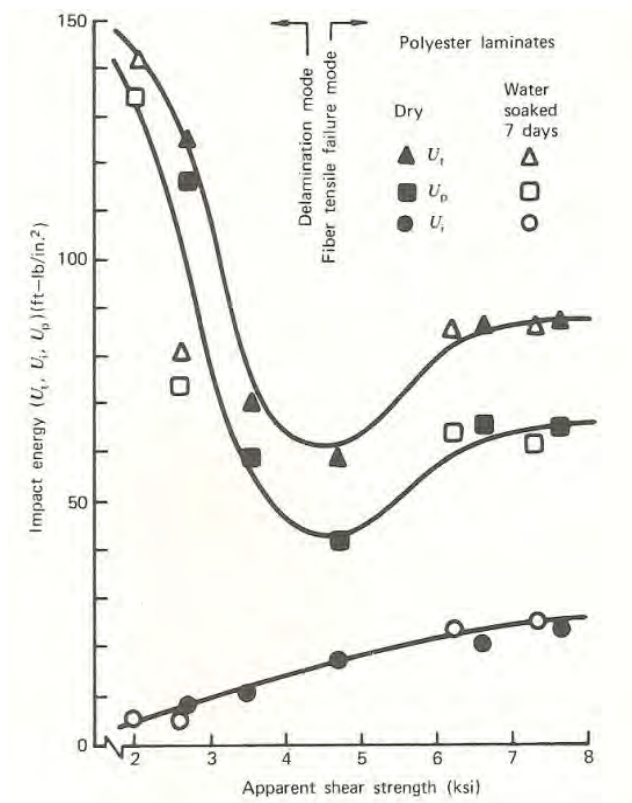


Figura 51 Influencia de la tensión de cortadura interfacial con la energía de impacto en el poliéster reforzado con fibra de vidrio.

Puede observarse que en el caso del epoxy reforzado con fibra de vidrio (Figura 52 [77]) la adhesión interfacial no disminuye hasta valores suficientemente bajos como para inducir delaminación severa. Como en el caso del poliéster reforzado, por encima del valor crítico de tensión de cortadura la energía de impacto aumenta al aumentar la tensión de cortadura. Es interesante apreciar que la máxima absorción de energía durante el impacto para un compuesto de epoxy de elevada tensión de cortadura interfacial es casi idéntica a la energía de impacto de un compuesto de epoxy de baja tensión de cortadura interfacial [77]. El modo de fallo del compuesto de epoxy es predominantemente la rotura de fibras, mientras que para el caso del compuesto de poliéster de baja tensión de cortadura el modo predominante es la delaminación.

La alta capacidad de absorción de energía en compuestos laminados con baja adhesión interfacial es de particular interés en aplicaciones de termoplásticos reforzados con fibra como materiales de blindaje. En estas aplicaciones la resistencia total frente a impacto (energía total absorbida por el material) es esencial y una resistencia interfacial pobre puede llegar a ser muy efectiva debido al incremento de energía total absorbida.

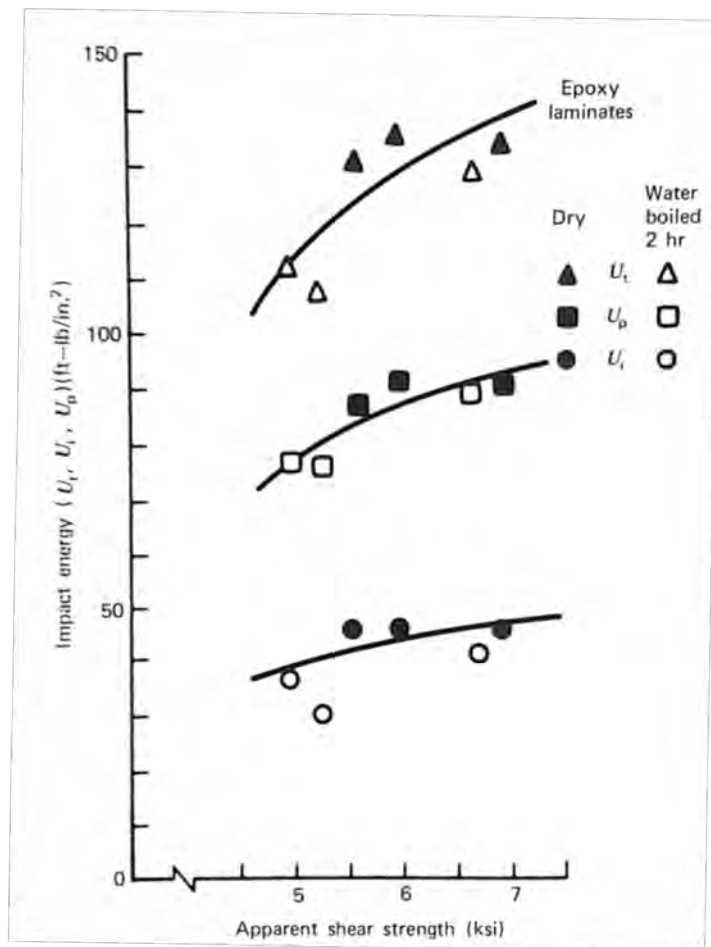


Figura 52 Influencia de la tensión de cortadura interfacial con la energía de impacto en el epoxy reforzado con fibra de vidrio.

La contribución de la matriz a la energía de deformación en la energía absorbida durante el impacto es despreciable. Sin embargo, la matriz puede influenciar los mecanismos de daño durante el impacto ya que las energías de delaminación, arranque de fibras y despegue dependen de la tensión de cortadura interfacial entre las fibras y la matriz. Debido a que las resinas epoxy tienen una mayor adhesión a las fibras de vidrio E que los termoplásticos, los compuestos de matriz epoxy reforzados con fibra de vidrio exhiben mayores energías de impacto que los termoplásticos reforzados con la misma fibra cuando el modo de fallo es una combinación de rotura de fibras y delaminación.

La orientación de las fibras es otro parámetro importante que afecta al comportamiento frente a impacto de los materiales compuestos. En materiales compuestos reforzados con fibra corta unidireccionales, las mayores energías de impacto se exhiben cuando las fibras están orientadas en la dirección de máxima tensión (fibras orientadas en la dirección principal de aplicación de carga). Cualquier variación de esta orientación reducirá la capacidad de carga así como la energía absorbida por la placa. La Figura 53 [77] muestra el efecto de la variación de la orientación de las fibras en un ensayo de impacto. En la figura se puede observar que el punto de máxima absorción de energía se encuentra cuando  $\theta = 0^\circ$ .

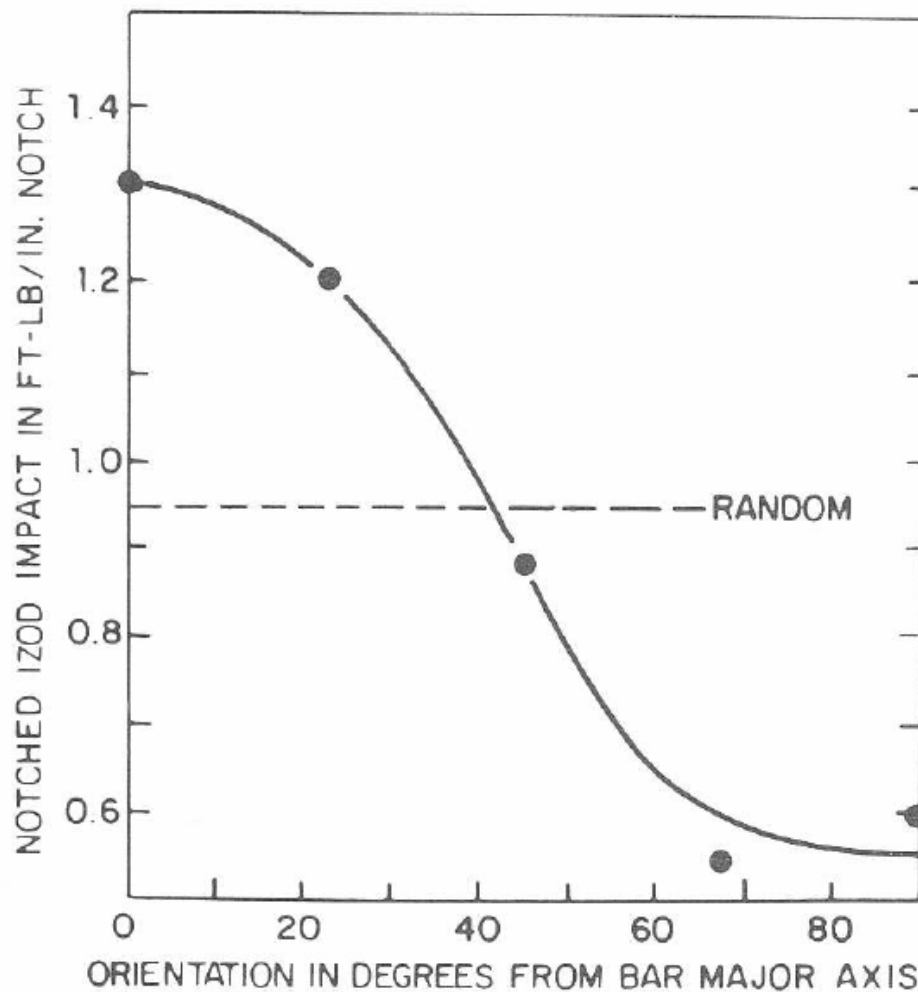


Figura 53 Variación de la energía en función del ángulo de orientación de las fibras para ensayo de impacto en el termoplástico polibutileno tereftalato PBT reforzado con fibra continua y aleatoria. [77]

Debido al carácter isótropo de los termoplásticos reforzados con fibra corta con orientación aleatoria, la resistencia frente a impacto se mantiene constante e independiente del ángulo de orientación de la carga con respecto a las fibras.

En blindajes mixtos cerámica/metal, el material cerámico debe ser rígido para prevenir deformaciones. Ello implica elevados valores de módulo de elasticidad  $E$ , módulo de compresibilidad  $K$  y módulo de elasticidad transversal  $G$ . Un coeficiente de Poisson bajo reduce la acumulación de daño en la cerámica durante el fallo por compresión al comienzo del impacto [89].

En este tipo de blindajes la dureza de la cerámica es una de las propiedades más deseadas ya que favorece la erosión del proyectil haciendo que este pierda energía. De la misma forma, valores elevados del límite elástico de Hugoniot  $\sigma_H$  (impacto en condiciones de deformaciones

uniaxiales sin deformaciones transversales a causa de la inercia) suelen estar relacionados con una elevada resistencia a la penetración.

$$\sigma_H = (K/2G + 2/3)E_0 \quad (73)$$

siendo  $E_0$  es el límite elástico en tensión uniaxial.

En un proceso de impacto, la impedancia mecánica  $I$  tiene una gran influencia. La impedancia mecánica se define como:

$$I = \rho \cdot c = \sqrt{E \cdot \rho} \quad (74)$$

siendo  $E$  el módulo de elasticidad,  $c$  la velocidad del sonido en el medio considerado y  $\rho$  la densidad del material. La impedancia mecánica desempeña un papel fundamental en la transmisión y reflexión de ondas, ya que de ella depende la relación entre las amplitudes de onda incidente y onda reflejada.

La propiedad de amortiguación de un material representa su capacidad de reducir la transmisión de vibraciones causadas por las perturbaciones mecánicas de una estructura. La medida de la amortiguación de un material es su factor de amortiguación  $\eta$ . Un elevado valor de  $\eta$  es deseable para reducir la amplitud de resonancia de vibración de una estructura. La Tabla 4 [77] compara los factores de amortiguación de varios materiales compuestos de matriz polimérica. Los materiales compuestos reforzados con fibra generalmente tienen un mayor factor de amortiguación que los metales. Sin embargo, este factor depende de varios factores, incluyendo el material de matriz y fibra y ángulo de orientación de las fibras de refuerzo.

**Tabla 4 Coeficientes de amortiguación de varios materiales compuestos de matriz polimérica.**

Material	Fiber Orientation	Modulus ( $10^6$ psi)	Damping Factor $\eta$
Mild steel	—	28	0.0017
6061 Al alloy	—	10	0.0009
E-glass-epoxy	0°	5.1	0.0070
Boron-epoxy	0°	26.8	0.0067
Carbon-epoxy	0°	27.4	0.0157
	22.5°	4.7	0.0164
	90°	1.0	0.0319
	[0/22.5/45/90] <sub>s</sub>	10.0	0.0201

La diferencia para un material compuesto de matriz polimérica entre fractura frágil (fractura con escasa deformación) y fractura tenaz (elevada energía absorbida durante el impacto hasta alcanzar condiciones de rotura) depende de la temperatura y velocidad de carga, lo que indica que la fractura depende de la velocidad de deformación. Para relacionar esta dependencia se ha comprobado que la temperatura de transición vítrea y la facilidad de cristalización de la matriz polimérica son parámetros fundamentales en la resistencia frente a impacto del material.

En el caso de matrices poliméricas semicristalinas, la tenacidad dependerá del grado de cristalinidad. Un elevado grado de cristalinidad está relacionado con una mayor fracción del

polímero en estado sólido y de manera ordenada, lo que produce masas rígidas con moderada resistencia al impacto, aportada por la fracción amorfa. En este tipo de matrices semicristalinas, el tamaño de la estructura cristalina será un factor importante a tener en cuenta ya que grandes estructuras de esferulitas conducen a bajas resistencias frente a impacto. Esto se debe a que al ser mayor el tamaño de los granos, absorben de forma menos óptima que si su tamaño fuese menor, provocando de esta manera una fractura frágil en lugar de dúctil como en el caso del grano pequeño, de mayor tenacidad. [90].

Cantwell y Morton [91] estudiaron la respuesta frente a impacto de termoplásticos reforzados con fibra continua y examinaron el efecto de variar las propiedades de la fibra, matriz e interfase, así como el papel que desempeñan la geometría de las muestras y la velocidad de carga en la respuesta dinámica de los materiales. Los autores obtuvieron las siguientes conclusiones:

- La capacidad de absorción de las fibras es uno de los parámetros más importantes en la determinación de la resistencia frente a impacto de una estructura de material compuesto de matriz polimérica reforzado. Las fibras con gran área bajo la curva tensión deformación tienden a ser más adecuadas para aplicaciones que requieren alta absorción de energía.
- Las propiedades de fractura de la matriz en Modo II (esfuerzos tangenciales paralelos en las grietas y en dirección opuesta) determinan el nivel de daño durante el impacto y las propiedades compresivas residuales del compuesto. Para una resistencia a compresión alta posterior al impacto las propiedades del modo II deben ser elevadas.
- La resistencia de la interfase fibra-matriz debe adaptarse a la aplicación requerida. Por ejemplo, si un proyectil debe ser detenido y las propiedades residuales no son importantes, la interfase deberá ser débil para fomentar la rotura a través de delaminación.
- La disposición de fibras determina tanto la capacidad de absorción de energía elástica del compuesto como el modo de fallo. Para aplicaciones que requieran contención del daño, laminados con cambios de orientaciones abruptos ( $\pm 45^\circ$ ) deben evitarse.
- Los efectos geométricos son importantes bajo cargas de impacto de baja velocidad. Al variar la geometría de las muestras se modifica la habilidad del espécimen para almacenar energía elástica.
- La variación de la velocidad de impacto y la velocidad de deformación afecta tanto a las propiedades del material como a las del proyectil. Un impacto de baja velocidad mediante un objeto pesado induce una respuesta general de la muestra impactada, mientras que un impacto a alta velocidad por un proyectil pequeño induce un modo de deformación localizado en el espécimen que resulta en la disipación de la energía sobre una pequeña región cerca del área de impacto.

Silverman [92] estudió el efecto de la longitud de las fibras de vidrio en la resistencia frente a impacto de termoplásticos. El autor demostró que la presencia de fibras afecta de manera importante el modo de fallo y los mecanismos de absorción de energía del material durante la propagación de grietas durante el impacto. La alta capacidad de absorción de energía de termoplásticos reforzados con fibra larga de vidrio entre temperaturas de  $-30^\circ\text{C}$  y  $25^\circ\text{C}$  está asociada con el despegue /arranque de fibras y despegue de láminas, mecanismos de alta

absorción de energía . Por el contrario, la rotura y deformación de la matriz es responsable únicamente de una pequeña fracción de energía absorbida. La contribución de la matriz a la tenacidad de la muestra es insignificante.

Para optimizar las propiedades de fractura y maximizar la absorción de energía es esencial minimizar los factores que potencian la fragilidad del material como los concentradores de tensiones y las bajas temperaturas.

Durante el periodo de servicio de un componente de material compuesto de matriz termoplástica reforzado, el comportamiento frente a impacto se verá influenciado por los efectos combinados del sistema de tensiones aplicados y la geometría del componente. Aunque el sistema de tensiones pueda parecer simple (uniaxial), puede convertirse en triaxial en áreas locales debido a discontinuidades geométricas. La Figura 54 [4] muestra el sistema de tensión triaxial existente en la punta de una entalla. Esta triaxialidad es la que favorece la fragilidad del material. En el diseño de componentes se deben evitar cambios abruptos de sección, agujeros y muescas.

La Figura 55 [6] muestra una comparativa entre la resistencia mecánica y tenacidad de los principales materiales, donde se aprecia la posición relativa de los materiales compuestos con respecto a los polímeros y a los metales y aleaciones. En la figura se puede apreciar la mayor tenacidad de los compuestos reforzados con fibra de vidrio en comparación con los reforzados con fibra de carbono.

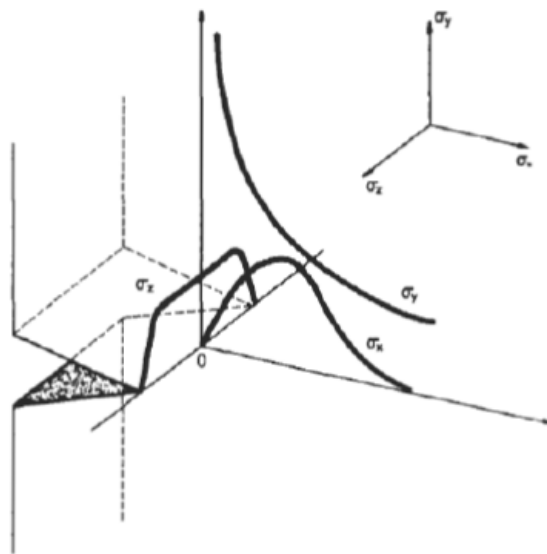


Figura 54 Distribución triaxial de tensiones en la punta de una muesca

La resistencia al impacto aumenta cuando la profundidad de la entalla disminuye. La variación de la resistencia al impacto con la profundidad de la entalla y el radios puede apreciarse empleando la expresión de concentración de tensión lineal-elástica:

$$K_t = 1 + 2 \left( \frac{a}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (75)$$



donde  $r$  es el radio de la entalla y  $a$  la profundidad de la entalla.

La Figura 56 [4] muestra la variación de la resistencia frente a impacto con la temperatura de varios termoplásticos comunes. En la figura puede apreciarse que algunos termoplásticos experimentan la transición dúctil-frágil en un pequeño intervalo de temperatura. En otros termoplásticos el cambio es mucho más progresivo y no es posible determinar una única temperatura de transición.

Factores que pueden afectar el comportamiento de resistencia frente a impacto son los defectos de fabricación (huecos internos, inclusiones, aditivos, etc.) que causan concentraciones de tensiones en el interior del material. Además, las regiones de soldadura internas provocadas por la fusión parcial de frentes resultan regiones potenciales de debilidad.

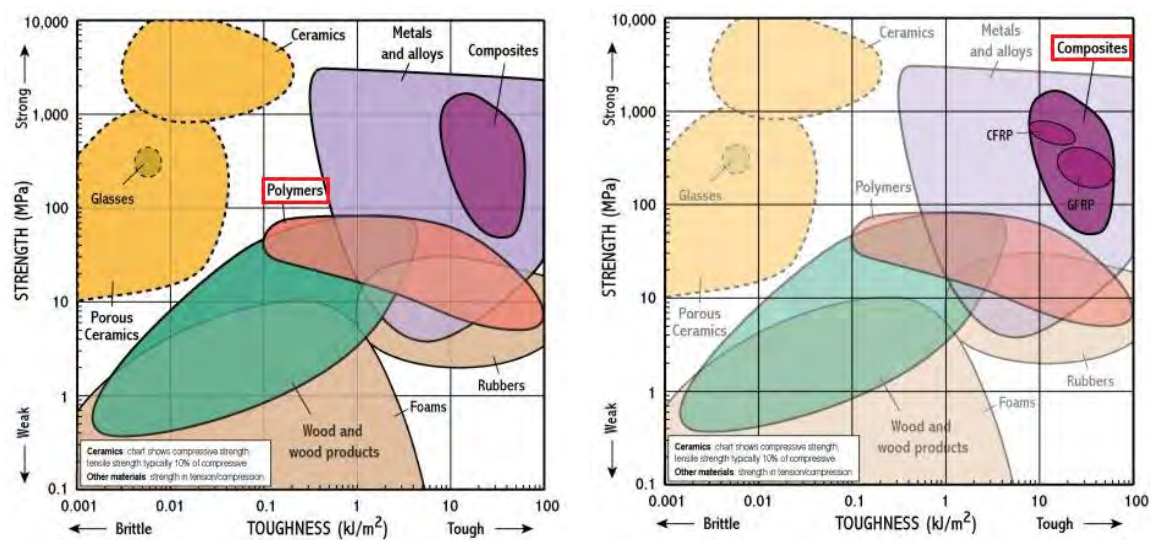


Figura 55 Comparativa entre la resistencia y tenacidad de los principales materiales. Nótese la posición relativa de los materiales compuestos (reforzados con fibra de vidrio y carbono) con respecto a los polímeros (color rojo) y los metales (color lila).

Las condiciones ambientales también pueden afectar a la resistencia frente a impacto de materiales compuestos: la exposición a la luz solar y al desgaste medioambiental durante largos periodos de tiempo tiende a fragilizar la estructura a causa de la degradación.

El acabado superficial de la muestra es otra de las variables que afectan la resistencia frente a impacto de materiales compuestos de matriz termoplástica. Las huellas de la herramienta de mecanizado actúan como concentradores de tensiones en las superficies mecanizadas, mientras que las superficies moldeadas tienen una piel característica que ofrece protección contra la iniciación de la grieta.

La tenacidad es una propiedad de la que se espera un deterioro a bajas temperaturas conforme la matriz termoplástica se vuelve menos dúctil. En el caso del PEEK reforzado con fibra de carbono con un 61% de volumen de fibras de carbono de alta resistencia hay poca evidencia del deterioro de la tenacidad a bajas temperaturas. Sin embargo, sí se aprecia un aumento importante de la tenacidad a elevadas temperaturas (Tabla 5, [93]).

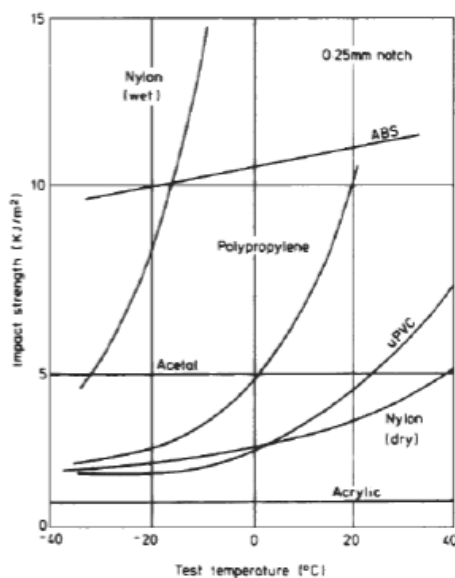


Figura 56 Variación de la resistencia al impacto con la temperatura para varios termoplásticos.

Tabla 5 Tenacidad relativa del PEEK reforzado con fibra de carbono en función de la temperatura

Test method	Temperature °C				
	-50	-30	23	80	120
Fracture toughness Mode I, $G_{IC}$		0.8	1		1.7
			1	1.4	2.0
		0.9	1	1.2	2.0
Mode II, $G_{IIC}$		1.1	1		0.85
			1	1.2	1.2
	0.95		1		1.05
Through plate impact					
Energy to damage	1.0		1	1.0	
Energy to break	0.8		1	1.2	

Como puede apreciarse en la Tabla 5 [93], el Modo de fractura I es más sensible a la temperatura que el Modo II. No hay evidencias de una disminución drástica de la tenacidad a bajas temperaturas aún cuando la temperatura de transición dúctil/frágil del PEEK/CF es  $-15^{\circ}\text{C}$ . Esto evidencia que los compuestos de PEEK/CF son tenaces aún a temperaturas donde el polímero posee un comportamiento frágil. Se ha sugerido que este comportamiento se debe a la óptima impregnación de las fibras que ofrece la matriz de PEEK.

## CAPÍTULO 3. EL PEEK Y EL PEEK REFORZADO CON FIBRA CORTA DE CARBONO.

En este capítulo se presenta una descripción de las principales propiedades, aplicaciones, ecuaciones constitutivas y modelos de fractura del PEEK y el PEEK reforzado con fibra de carbono, así como investigaciones sobre el comportamiento mecánico del PEEK reforzado con fibra corta de carbono y comportamiento frente a impacto.

### 3.1 EL PEEK

Se ha elegido como material de matriz el PEEK debido a que es uno de los termoplásticos de alto rendimiento con mayor potencial de aplicaciones estructurales, biomédicas, aeronáuticas y aeroespaciales en la actualidad gracias a su buena combinación de propiedades térmicas y mecánicas, alta tenacidad, facilidad de procesamiento, resistencia al desgaste y fatiga así como resistencia química.

#### 3.1.1 Estructura química del PEEK

El poliéter éter cetona o comúnmente denominado PEEK se obtiene mediante la polimerización por crecimiento en etapas por la dialquilación de sales de bisfenolato. Una reacción típica de obtención del PEEK es la reacción de la 4,4'-difluorobenzofenona con la sal disódica de hidroquinona, que se genera in situ mediante la desprotonización con carbonato de sodio. La reacción se lleva a cabo a una temperatura alrededor de 300°C en disolventes polares apróticos [93].

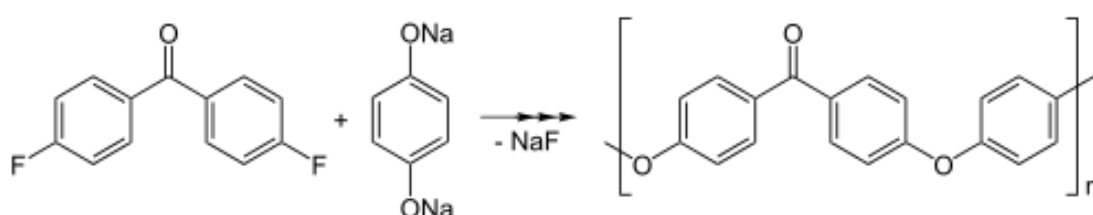


Figura 57 Reacción de formación del PEEK [93].

#### 3.1.2 Características generales del PEEK

El poli-éter-éter-cetona (PEEK) es un polímero orgánico termoplástico semicristalino frecuentemente empleado en aplicaciones de ingeniería que ofrece una combinación única de propiedades mecánicas, resistencia a la temperatura y resistencia química, además de un gran potencial como matriz para materiales compuestos de alto rendimiento [93].

Gracias a sus excelentes propiedades, el PEEK es un material adecuado para aplicaciones que requieren altas prestaciones mecánicas bajo condiciones severas de temperatura, agresividad química y energía radiante. La limitación fundamental del PEEK es su elevado coste [94].

Desde su comercialización en 1981 se han llevado a cabo un gran número de estudios para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del PEEK mediante la incorporación de refuerzos a microescala (fibra de vidrio y carbono) como a nanoescala (nanofibras y nanopartículas de óxido) [95].

### *3.1.2.1 Propiedades mecánicas*

El PEEK es un termoplástico semicristalino con excelentes propiedades mecánicas y químicas, mantenidas incluso a elevadas temperaturas. El módulo de Young es de 3,6 GPa y la resistencia a la tracción en ensayos estáticos a temperatura ambiente varía entre 90 y 100 MPa. El PEEK posee una temperatura de transición vítrea de 143°C y una temperatura de fusión de 343°C [9].

El PEEK como material termoplástico posee el rango más amplio de métodos de procesamiento para la producción de componentes de ingeniería y como material compuesto proporciona el mayor espectro de propiedades mecánicas alcanzado por cualquier otro material termoplástico: módulo de elasticidad en el rango de 3 hasta 150 GN m<sup>-2</sup> a 23°C y límite de tracción desde 100 hasta 2000 MN m<sup>-2</sup> a 23°C [96].

El PEEK posee a su vez una excelente rigidez, resistencia, resistencia frente a deformación por fluencia (creep) y resistencia a fatiga. El PEEK muestra una excelente resistencia a la fatiga y al ser reforzado con fibra de carbono en dirección de la carga reduce a niveles mínimos [97] la deformación por fluencia. Asimismo, la cristalinidad presente en el PEEK reduce la entrada de agentes químicos y mejora la resistencia de deformación por fluencia [93].

Además de presentar la mejor combinación de resistencia mecánica, flexibilidad, resistencia química y facilidad de procesamiento, el PEEK puede proporcionar propiedades mecánicas y térmicas excepcionales cuando es reforzado con fibras de vidrio y carbono. El PEEK exhibe también alta resistencia al desgaste, abrasión y corte con bajo coeficiente de fricción.

### *3.1.2.2 Propiedades químicas*

Las altas prestaciones del PEEK están atribuidas a su estructura química aromática. El PEEK muestra una elevada resistencia a la esterilización mediante autoclave y radiación gamma y a su vez muestra alta resistencia a los disolventes (solo puede ser disuelto en ácido sulfúrico concentrado), hidrocarburos halogenados, aceites minerales y grasas y fluidos de transmisión.

El PEEK es especialmente resistente a la corrosión química y degradación térmica así como a los ataques de ambientes orgánicos y acuosos. Esto es debido a la estabilidad del enlace covalente. El PEEK es atacado por los halógenos y ácidos fuertes de Lewis y Bronsted, así como

también a algunos compuestos halogenados e hidrocarburos aromáticos a altas temperaturas [9].

Gracias a su resistencia a la hidrólisis, el PEEK puede soportar agua en ebullición y vapor sobrecalentado usados en autoclave y equipos de esterilización a temperaturas superiores a 250°C.

El PEEK es insensible virtualmente a todos los reactantes líquidos y al agua en particular sin mostrar cambios dimensionales. Además de su baja absorción de humedad hay que destacar su resistencia a los fluidos como el cloruro de metileno, pinturas, fluidos hidráulicos y combustibles de aviación. El PEEK presenta una alta resistencia a un buen número de productos químicos en elevadas temperaturas y ambientes hostiles [93].

La naturaleza semicristalina del PEEK es de particular importancia en el contexto de proporcionar resistencia frente a los múltiples agentes presentes en la industria aeroespacial. Los termoplásticos amorfos pueden proporcionar propiedades mecánicas equivalentes con mayores temperaturas de transición vítrea pero son más sensibles ante ambientes agresivos.

La tenacidad del PEEK junto con sus buenas propiedades frente al desgaste previenen la liberación de pequeñas partículas en las prótesis óseas. Su química inerte junto con su resistencia al agua confieren al PEEK un buen comportamiento en ambientes biológicos

El poliéter éter cetona y sus compuestos poseen una excelente resistencia a la radiación, además de ser uno de los pocos termoplásticos capaces de operar en un entorno de ultra vacío [93,94]. Con respecto al oxígeno atómico, el PEEK es un polímero orgánico que está sometido a ataques externos como la mayoría de polímeros orgánicos aunque en menor medida que los epoxy.

### *3.1.2.3 Propiedades térmicas*

El rango de temperaturas de trabajo recomendables del PEEK se sitúa entre los -60 hasta los 250°C [9]. El PEEK tiene un punto de fusión de 334°C y una temperatura de transición vítrea de 143°C. Puede ser usado en aplicaciones continuas hasta 250°C sin pérdida permanente de propiedades mecánicas. Asimismo el PEEK ha demostrado una excelente resistencia al ser sometido a ciclos térmicos y forma parte de una nueva generación de polímeros de ingeniería con buenas propiedades criogénicas.

El PEEK es también un retardante de la llama con propiedades dieléctricas que son mantenidas a elevadas temperaturas. En comparación con los metales, la conductividad térmica del PEEK reforzado con fibra de carbono a través del espesor es baja, mientras que la conductividad en el plano es moderada, lo que se traduce en que los compuestos se calientan en menor grado que los metales bajo llamas intensas y pueden disipar calor por los laterales en lugar de conducirlo a través del espesor [93]. El PEEK, como todos los polímeros orgánicos entra en combustión a altas temperaturas de llama y exhibe bajos niveles de humo y gases tóxicos durante la combustión.

El coeficiente de expansión térmica del poliéter éter cetona es moderado y positivo como la mayoría de polímeros termoplásticos. En presencia de fibras de refuerzo de carbono, el coeficiente de expansión térmica del compuesto disminuye resultando en una elevada anisotropía en la expansión térmica del compuesto [90]. Esta baja conductividad hace a los compuestos de PEEK materiales idóneos para aplicaciones en las que se requiere estabilidad dimensional.

La tenacidad es una propiedad que generalmente muestra un deterioro a bajas temperaturas cuando el polímero se vuelve menos dúctil. Sin embargo, en el caso de los compuestos de PEEK reforzados con fibra de carbono se observa una pequeña reducción de la tenacidad a bajas temperaturas. El modo de fallo I en la tenacidad a la rotura es más sensible a la temperatura que el modo II [93].

Por lo tanto, no es de extrañar que el PEEK detente un considerable potencial en aplicaciones de ingeniería que incluyen la industria aeroespacial, automovilística, eléctrica y mecánica. Cada área impondrá sus propios requerimientos en las propiedades que dictarán la forma de la composición del PEEK [11] (e.g. PEEK sin reforzar, reforzado mediante fibra corta o continua). Este aspecto también impone una restricción en el tipo de método de fabricación como también en el coste del componente.

### 3.1.3 Aplicaciones del PEEK

Debido a su robustez, el PEEK se utiliza para la fabricación de artículos en aplicaciones muy exigentes lo cual hace que tenga una altísima utilidad en la industria. Las excelentes propiedades mecánicas han permitido utilizar el PEEK en multitud de campos de aplicación.

#### 3.1.3.1 Aplicaciones médicas

El desarrollo de nuevas tecnologías y materiales biocompatibles ha hecho posible la sustitución de un mayor número de partes del cuerpo humano (Figura 58, [112]). La aleación de titanio era el material comúnmente usado en este campo [98] pero en los últimos años, con el desarrollo de la biocompatibilidad [99,100] el uso del PEEK ha sufrido un considerable aumento como matriz en materiales compuestos para implantes.

Las prótesis óseas pélvicas de acero inoxidable poseen una mayor rigidez que el hueso y aceleran la pérdida de estímulos tensionales en la unión con la prótesis. El resultado de esta pérdida de estímulos es el gradual deterioro del hueso [93]. Los materiales compuestos ofrecen la posibilidad de modificar la anisotropía de las fibras de tal manera que la rigidez de la prótesis pueda ser diseñada para cumplir los requerimientos del hueso.



Figura 58 Implante craneal a partir de PEEK.

### 3.1.3.2 Aplicaciones aeroespaciales

En ninguna aplicación las propiedades específicas (rigidez y resistencia divididas por el peso) poseen tanto valor como en aplicaciones espaciales. Los tanques de combustible de hidrógeno líquido deben ser capaces de soportar el shock criogénico sin la formación de microrroturas; el PEEK reforzado con fibra de carbono es el único material compuesto que satisface este requerimiento [101].

Los satélites artificiales hacen uso extensivo de materiales compuestos. Una estructura típica en satélites es una estructura octogonal fabricada a partir de PEEK reforzado con fibra de carbono (Figura 59 [102]). Las características del PEEK reforzado con fibra de carbono hacen que sea ideal para componentes en estructuras orbitales [103]: estabilidad dimensional, resistencia a ciclos térmicos y resistencia a la radiación. El PEEK es uno de los pocos termoplásticos compatibles con aplicaciones de ultra-vacío.

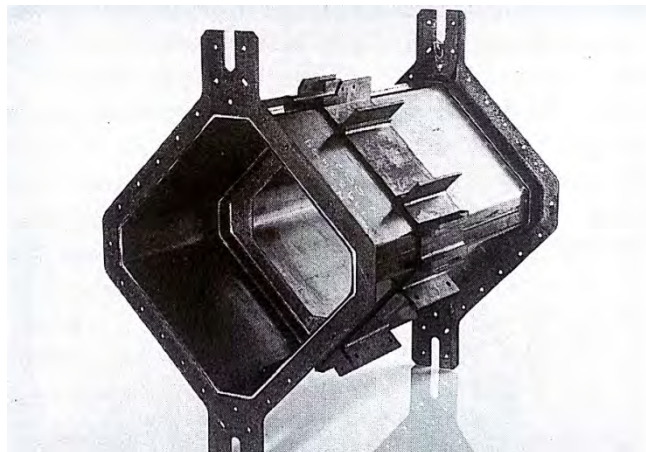


Figura 59 Estructura ortogonal que muestra la integración de productos PEEK-CF en aplicaciones aeroespaciales.

En aplicaciones espaciales de baja órbita, cabe la posibilidad de eventos de impacto causados por micrometeoritos pudiendo alcanzar velocidades de impacto del orden de 8 km/s. En estas condiciones, la tenacidad del PEEK reforzado se reduce aunque sigue manteniendo un valor



residual alto. En aplicaciones espaciales, el PEEK se emplea para reemplazar al aluminio debido a su mejor rendimiento a altas temperaturas.

### 3.1.3.3 Aplicaciones aeronáuticas

El PEEK reforzado con fibra corta fue desarrollado a principios de los años 80 en una época creciente del precio de los combustibles para permitir a las aeronaves comerciales operar de manera más económica. La excepcional durabilidad de estructuras de PEEK pronto atrajo el interés militar. Ejemplos son la estructura de fuselaje desarrollada por la empresa Lockheed [104] y un estabilizador de cola de helicóptero de la empresa Westland [105]. Se han desarrollado pruebas extensivas de compuestos de PEEK presentes en estructuras que no han mostrado deterioro [93], como el caso del panel de mando del helicóptero Lynx fabricado a partir de PEEK reforzado mediante fibra de carbono. Uno de los componentes más importantes del PEEK en aplicaciones aeronáuticas es el fuselaje central inferior en el Lockheed C-130 (Figura 61 [106]) Durante el despegue y aterrizaje existe la posibilidad de que objetos impulsados por las ruedas choquen contra la parte inferior del fuselaje causando daño por impacto. Se han obtenido buenos resultados de rendimiento del fuselaje inferior de PEEK/CF del C-130 durante estos eventos [93]. La durabilidad del PEEK/CF ha sido también verificada en las puertas de protección y carenados del tren de aterrizaje en aviones militares.



Figura 60 Puerta del tren de aterrizaje del caza ligero Northrop F5E [93].

Gracias a sus mínimos niveles de humo y gases tóxicos durante la combustión el PEEK fue originalmente diseñado también para satisfacer los requisitos de humo y toxicidad demandados en el interior de las aeronaves.





Figura 61 Detalle de la puerta del tren de aterrizaje de PEEK-CF de un Lockheed C-130 Hercules.

#### *3.1.3.4 Aplicaciones marítimas.*

Una de las primeras aplicaciones del PEEK fue como componente en el timón de cola de hovercrafts de pasajeros. Este tipo de transportes operan en ambientes corrosivos y de fatiga, a los que hay que añadir el problema de la resistencia frente a impacto de arena y piedras impulsadas por los grandes ventiladores en los que el timón está instalado [93]. La resistencia al fuego y las bajas emisiones tóxicas y químicas del PEEK/CF combinadas con su rigidez, resistencia y durabilidad han atraído una importante atención de este compuesto como material para construcciones navales. La habilidad para unir termoplásticos también es una ventaja en estas aplicaciones aunque el alto coste del PEEK/CF en comparación con materiales convencionales empleados en construcciones navales limita su uso a aplicaciones más especializadas.

#### *3.1.3.4 Aplicaciones en la industria automotriz*

Las aplicaciones automotrices de los materiales dependen de su coste. La importancia de la optimización del peso en transporte terrestre es menos importante que en aplicaciones aeronáuticas. Las aplicaciones típicas del PEEK en este sector es como componentes en el sistema de amortiguación [107,108] donde el confort de los pasajeros justifica el uso de materiales compuestos de alto rendimiento. Otro gran sector de aplicación es el de competición, donde cada kilogramo de peso ahorrado es esencial. Un ejemplo particular es la horquilla de selección de marcha desarrollado por Williams Grand Prix Engineering [109]. La horquilla fabricada a partir de PEEK/CF mostró un ahorro de peso del 63% con respecto al anterior componente de acero forjado. Debido a las altas temperaturas en el interior de la caja de cambios ( $\approx 150^{\circ}\text{C}$ ) el aluminio no ofrece buen rendimiento a esas temperaturas. A parte de las ventajas mostradas en servicio, el componente de PEEK moldeado mediante compresión

supuso un ahorro de costes de fabricación del 30% en comparación con el componente de acero.



Figura 62 Horquilla de selección de marcha de PEEK/CF (izquierda) desarrollada por el equipo Williams de Formula 1 junto con la antigua horquilla de acero forjado que reemplazó. [93].

#### 3.1.3.5 Aplicaciones industriales

Además de los requerimientos de alta resistencia y mínimo peso, el PEEK/CF fue empleado en la industria debido a que ofrecía los costes de fabricación más bajos para producciones en masa junto con una elevada resistencia al desgaste y posibilidad de reciclar los residuos.

La elevada resistencia a la corrosión y fatiga del PEEK/CF lo convierten en un material con un gran potencial para reemplazar a los metales como materiales de numerosos componentes. Algunos ejemplos son el uso de PEEK como resorte en máquinas tejedoras industriales, y elemento en compresores industriales, los cuales están sometidos a elevadas fuerzas y temperaturas en ambientes corrosivos.

Estos ejemplos demuestran cómo los termoplásticos compuestos pueden ser usados para desarrollar maquinaria más efectiva y eficiente.

Asimismo, los termoplásticos compuestos de matriz polimérica como el PEEK proporcionan una de las herramientas para revitalizar el sector de maquinaria industrial.

#### 3.1.4 Comportamiento del modelo del PEEK: Ecuación constitutiva Johnson Cook.

Una ecuación constitutiva es una formulación físico-matemática que describe el comportamiento termomecánico de un material bajo diferentes condiciones de carga permitiendo de esta manera obtener la tensión  $\sigma$  en función de diferentes variables internas

como la deformación  $\varepsilon$ , la velocidad de deformación  $\dot{\varepsilon}$ , la temperatura  $T$  el daño  $D$  y entropía  $s$  entre otras.

$$\sigma = f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T, D \dots)$$

Las ecuaciones constitutivas más simples deben proporcionar como mínimo una relación entre la tensión y la deformación en un punto material del sólido. La complejidad de las ecuaciones constitutivas dependerán de las hipótesis postuladas, tipo de material y estados de cargas aplicados.

Las ecuaciones constitutivas elásticas o elastoplásticas con endurecimiento por deformación son utilizadas para describir problemas sencillos con materiales metálicos sometidos a pequeñas cargas estáticas a temperatura ambiente. Para caracterizar materiales bajo fuertes cargas termomecánicas en régimen dinámico se requiere emplear modelo de mayor complejidad que los citados.

Las ecuaciones constitutivas se pueden clasificar según su forma de obtención en dos grupos:

- Ecuaciones constitutivas fenomenológicas: obtenidas a partir del ajuste de datos experimentales. Estos modelos son de amplia difusión ya que los parámetros de ajuste son de fácil obtención y no requieren un profundo conocimiento del comportamiento microestructural del material.
- Ecuaciones constitutivas basadas en modelos físicos: los parámetros que aparecen en estas ecuaciones tienen relación con el comportamiento físico del material a nivel microestructural ya que la microestructura afecta su comportamiento. Este tipo de modelos obtienen resultados más precisos que los modelos empíricos pero resulta complicado la obtención de los valores de los parámetros.

En este capítulo se presenta el modelo constitutivo utilizado en este proyecto fin de carrera para poder simular numéricamente de la manera más exacta los ensayos balísticos del PEEK y poder corroborarlos con los datos obtenidos mediante el código de elementos finitos ABAQUS/Explicit.

Las curvas de tensión deformación obtenidas a diferentes velocidades de deformación muestran el comportamiento viscoelástico del PEEK sin reforzar [110] (Figura 63). Para bajas velocidades de deformación el módulo de elasticidad se mantiene constante y en un valor cercano a 3600 MPa. Para altas velocidades de deformación se observa un incremento del módulo hasta un valor de 3900 MPa para  $\dot{\varepsilon} = 10^2 s^{-1}$  acorde a la ecuación [111]:

$$E = E_0 + \eta \dot{\varepsilon}^k \quad (76)$$

donde  $E_0$  representa el modulo elástico en régimen cuasi estático,  $\eta$  es el parámetro de consistencia y  $k$  el coeficiente viscoelástico (Tabla 6) [112].

Tabla 6 Parámetros de la ley de comportamiento viscoelástico del PEEK 450G

$E_0$ (MPa)	$\eta$ (MPa)	$k$
3600	1.25	0.9

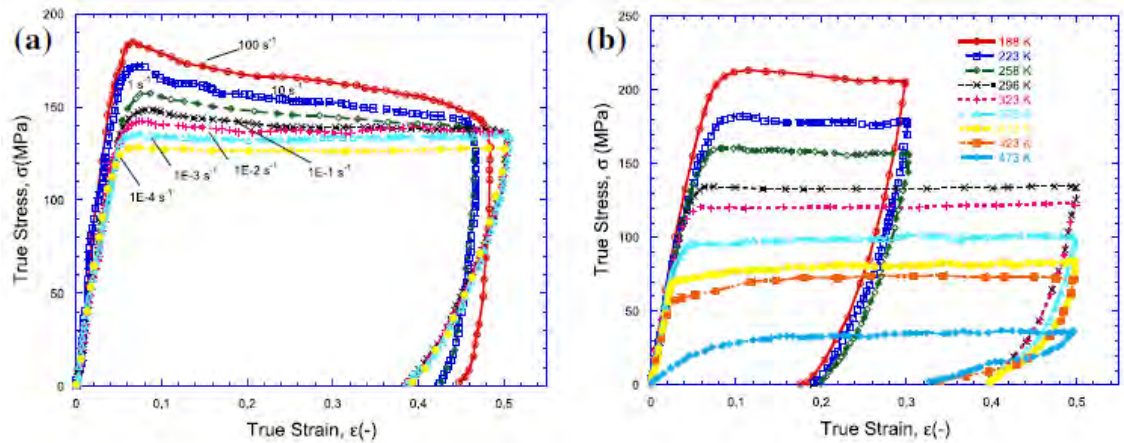


Figura 63 Comportamiento mecánico del PEEK en compresión para, (a) velocidades de deformación diferentes a temperatura ambiente y (b) diferentes temperaturas a  $0,001 \text{ s}^{-1}$  [112].

Varios modelos han sido utilizados para intentar reproducir la relación constitutiva tensión-deformación de polímeros semicristalinos basados en dos enfoques [111,113]. En primer lugar un enfoque fenomenológico basado en modelos previos para metales en el que introducir el comportamiento visco elástico[111,113,114,115,116]. El segundo, con un enfoque físico donde el endurecimiento por deformación de un polímero es debido a fuerzas entrópicas necesarias para orientar las cadenas macromoleculares [117,118]. En el presente trabajo se ha usado el enfoque fenomenológico basado en el modelo Johnson Cook (JC) [119] para predecir el comportamiento del modelo de acuerdo a la sensibilidad viscoplástica de la temperatura y velocidad de deformación.

El modelo de Johnson Cook presenta un modelo constitutivo para polímeros semicristalinos sometidos a altas deformaciones, altas velocidades de deformación o altas temperaturas. Las constantes de los materiales fueron obtenidas por los autores a partir de ensayos de torsión a partir de un amplio rango de de velocidades de deformación, ensayos de tracción estáticos y ensayos dinámicos de tracción llevados a cabo en la barra Hopkinson a elevadas temperaturas.

En este trabajo se ha empleado el modelo de Johnson Cook (JC) para describir el comportamiento viscoplástico observado en impactos de alta velocidad del PEEK ya que tiene en cuenta la sensibilidad a altas velocidades de deformación y temperatura [112]. En el comportamiento tensodeformacional del PEEK se observan grandes deformaciones inelásticas identificadas como viscoplásticas incluso en niveles de deformación muy pequeños. El modelo JC es el más utilizado para predecir la tensión de fluencia en materiales viscoplásticos.

La ecuación constitutiva del modelo Johnson Cook para la tensión de fluencia,  $\sigma$ , se expresa como una ley de endurecimiento de la siguiente forma:

$$\sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p^*, T^*) = [A + B \cdot \varepsilon_p^n] [1 + C \cdot \ln \cdot \dot{\varepsilon}_p^*] [1 - T^{*m}] \quad (77)$$

$$T^* = \frac{T - T_0}{T_m - T_0} \quad (78)$$

donde  $\varepsilon_p$  es la deformación plástica equivalente,  $\dot{\varepsilon}_p^* = \dot{\varepsilon}_p / \dot{\varepsilon}_{p0}$  es el parámetro de velocidad de deformación adimensional para  $\dot{\varepsilon}_{p0} = 1.0 \text{ s}^{-1}$ .  $\dot{\varepsilon}_{p0}$  es la velocidad de deformación plástica en el ensayo cuasi estático,  $A$  y  $B$  son constantes del material,  $n$  es el coeficiente de endurecimiento por deformación,  $C$  es el parámetro de la sensibilidad a la velocidad de deformación,  $m$  es la sensibilidad a la temperatura,  $T_0$  es la temperatura inicial de referencia,  $T_m$  la temperatura de fusión y  $T^*$  es un parámetro relacionado con el ablandamiento térmico. Para condiciones en las que  $T^* < 0$  se asume que  $m = 1$ .

El primer término de la expresión define el endurecimiento por deformación  $\varepsilon_p$ , el segundo representa la sensibilidad a la velocidad de deformación,  $\dot{\varepsilon}_p^*$  y tercero está relacionado con el ablandamiento térmico

Además, esta relación constitutiva combinada con la ecuación del calor permite obtener el incremento de temperatura,  $\Delta T$ , en condiciones adiabáticas:

$$\Delta T(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p^*, T_0) = \frac{\beta}{\rho C_p} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon_p} \sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p^*, T) d\varepsilon_p \quad (79)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de Quinney-Taylor que define la parte de trabajo plástico que se transforma en calor. En materiales poliméricos el coeficiente de Quinney Taylor se asume constante e igual a  $\beta = 0.9$ ,  $\rho$  es la densidad del material y  $C_p$  es el calor específico a presión constante.

Los parámetros del modelo fueron identificados acorde a los resultados experimentales de los ensayos a compresión a distintas velocidades de deformación y temperaturas [8]. Los parámetros de endurecimiento  $A, B$  y  $n$  del modelo JC fueron extraídos de ensayos a temperatura ambiente. El parámetro  $C$  fue obtenido a diferentes velocidades de deformación y deformación plástica nula ( $\sigma = \sigma_y$ ) a temperatura ambiente. El parámetro de sensibilidad a la temperatura  $m$  fue identificado a partir de ensayos de compresión en un rango de temperaturas desde la inicial hasta la de transición vítrea. Ambos parámetros quedan definidos por las siguientes expresiones:

$$C = \frac{\sigma_y - A}{A \cdot \ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_{p0}}\right)} \quad (80)$$

$$m = \frac{1 - \frac{\sigma}{[A + B \cdot (\varepsilon_p)^n]}}{\ln\left(\frac{T - T_0}{T - T_m}\right)} \quad (81)$$

La Figura 64 [112] muestra la comparación entre los resultados experimentales y el modelo Johnson Cook para el PEEK para diferentes valores de velocidad de deformación a temperatura ambiente.

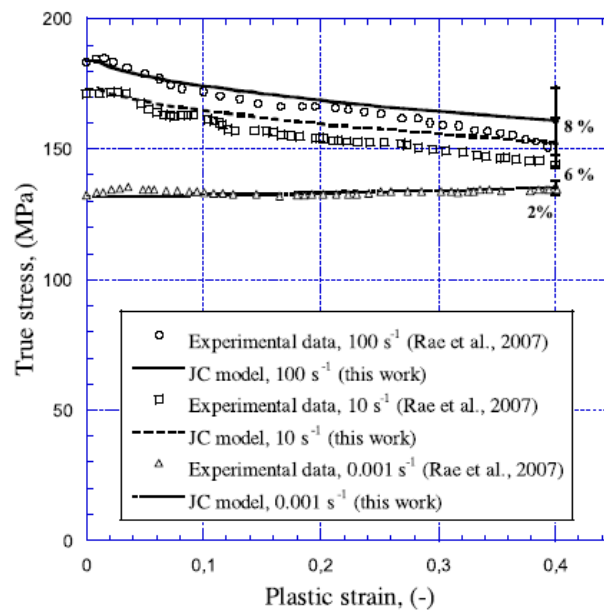


Figura 64 Comparación de las curvas tensión deformación del PEEK 450 obtenidos a partir de los datos experimentales [110] y mediante el modelo JC a temperatura ambiente y diferentes velocidades de deformación [112].

Las predicciones halladas por Arias et al. [112] fueron adecuadas a partir de los valores de los parámetros de la ecuación de Johnson Cook obtenidos experimentalmente para el PEEK 450G. Las constantes obtenidas se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 Constantes usadas para definir el comportamiento termoviscoplastico del PEEK 450G a altas velocidades de deformación en condiciones adiabáticas [112].

Elasticity		Thermoviscoplastic behavior					
$E_0$ (GPa)	$\nu$ (-)	$A$ (MPa)	$B$ (MPa)	$n$ (-)	$\dot{\epsilon}_0^p$ ( $s^{-1}$ )	$C$ (-)	$m$ (-)
3.6	0.4	132	10	1.2	0.001	0.034	0.7
Other physical constants		$\beta$ (-)	$C_p$ (J/kg K)		$T_m$ (K)		
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		0.9	2180		614		
1304							

La sensibilidad a la temperatura y a la velocidad de deformación del PEEK se muestran en la Figura 65 [110,114].

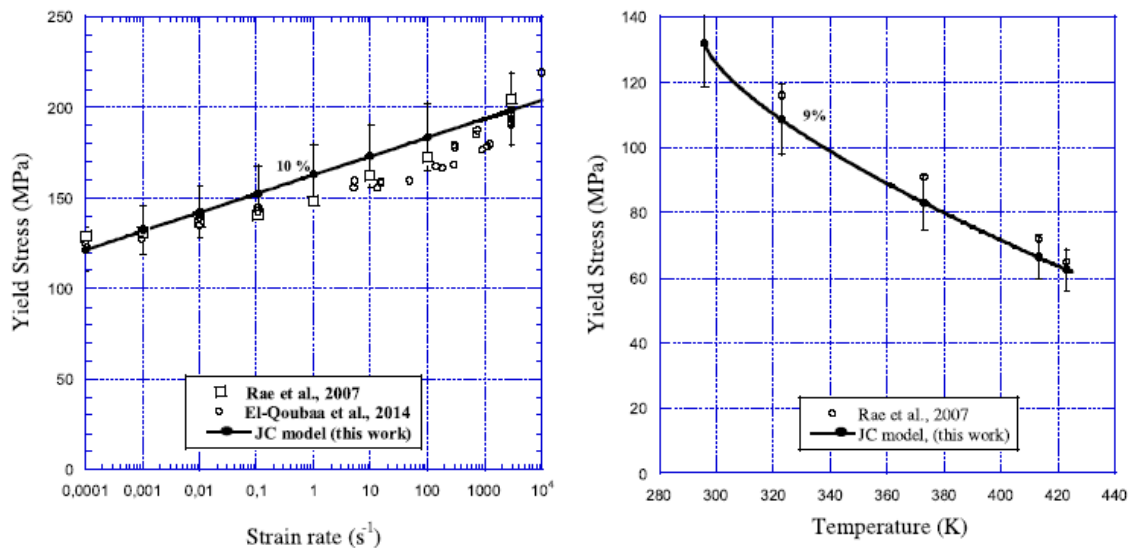


Figura 65 Sensibilidad a la velocidad de deformación (a) y temperatura (b) del PEEK 450G, datos experimentales [110,114] y predicciones del modelo JC [112].

Como material dúctil, el PEEK muestra una sensibilidad a la velocidad de deformación no lineal y el incremento de tensión es más significativo a altas velocidades de deformación que a bajas [114]. Aunque la velocidad de deformación no lineal del material no puede ser definida completamente por el modelo JC debido a la formulación analítica sí puede caracterizar las constantes desde estado estacionario hasta la carga dinámica. En el rango de velocidad de deformación entre  $10^{-4} s^{-1}$  hasta  $10 s^{-1}$  las diferencias entre los datos experimentales y el modelo JC son inferiores al 10%. Para altas velocidades de deformación, desde  $10 s^{-1}$  hasta  $10^4 s^{-1}$  las diferencias entre datos experimentales y modelo JC son inferiores al 7%, lo que pone de manifiesto la concordancia entre los datos predichos en el modelo JC y los hallados de forma experimental.

### 3.1.5 Otros modelos analíticos de impacto sobre materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados

A continuación se presentan algunos de los modelos más empleados en la literatura para poder simular de la manera más precisa los ensayos balísticos para su posterior simulación mediante un código de elementos finitos.

#### 3.1.5.1 Modelo de Steinberg - Cochran - Guinan - Lund (Steinberg, Cochran & Guinan, 1980)

Este modelo fue desarrollado por Steinberg et al. [120] los autores asumen que el límite de fluencia aumenta con la velocidad de deformación hasta un valor. En procesos con elevadas

velocidades de deformación (del orden de  $10^5 s^{-1}$ ) la velocidad de deformación deja de tener influencia [121].

En este modelo también se postula que la variación del módulo cortante aumenta con la presión y disminuye con la temperatura. Este modelo proporciona unos resultados aceptables para simulaciones de experimentos de alta velocidad en los 14 metales ensayados por los autores, sin embargo este modelo es complicado de obtener y solo se utiliza en simulaciones cuando se ensaya alguno de los 14 metales tabulados por Steinberg. La ecuación constitutiva del modelo viene dada por la siguiente expresión:

$$\sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p, T) = \left[ \sigma_a + [1 + \beta(\varepsilon_p + \varepsilon_p \cdot i)]^n + \sigma_t(\dot{\varepsilon}_p, T) \right] \frac{\mu(p, T)}{\mu_0} \quad (82)$$

siendo  $\beta, n$  parámetros de endurecimiento,  $\varepsilon_p \cdot i$  es la deformación plástica equivalente inicial,  $\sigma_t$  es la componente térmica de la tensión instantánea y  $\mu$  es el módulo de cortadura dependiente de la presión y temperatura.

### 3.1.5.2 Modelo de Zerilli-Armstrong (Zerilli & Armstrong, 1987)

A pesar de que en el modelo Johnson Cook predice el comportamiento de metales y polímeros, los ensayos de Taylor realizados con cobre OFCH (oxygen free conductivity) no concuerdan bien con los resultados experimentales. Para solucionar este problema Zerilli y Armstrong propusieron una versión mejorada del modelo JC teniendo en cuenta de los mecanismos que rigen el movimiento de las dislocaciones y distinguiendo entre los metales BCC y FCC [121].

Este modelo tiene en cuenta la mayor dependencia de la tensión de fluencia con la velocidad de deformación y temperatura en el caso de los metales BCC en comparación con los metales FCC, junto con los efectos de endurecimiento al aumentar la velocidad de deformación, reblandecimiento al aumentar la temperatura.

La expresión explícita de la tensión de Von Mises para materiales con estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) viene dada por la expresión:

$$\sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p, T) = C_0 + B_0 \cdot \exp[-\beta_0 + \beta_1 \cdot \ln(\dot{\varepsilon}_p)]T + K \cdot \varepsilon^n \quad (83)$$

Donde  $\varepsilon_p$  es la deformación plástica equivalente,  $\dot{\varepsilon}_p$  es la velocidad de deformación plástica equivalente y  $T$  la temperatura absoluta.  $C_0, B_0, \beta_0, \beta_1, K$  y  $n$  son constantes del material.

La expresión explícita de la tensión de Von Mises para materiales con estructura centrada en las caras (FCC) viene dada por la siguiente expresión donde  $\alpha_0$  y  $\alpha_1$  son constantes del material

$$\sigma(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p, T) = C_0 + A \cdot \exp[-\alpha_0 + \alpha_1 \cdot \ln(\dot{\varepsilon}_p)]T + K \cdot \varepsilon^n \quad (84)$$



### 3.1.7 Modelo de fractura del PEEK

Para definir completamente el problema de perforación de la placa de PEEK es necesario la introducción de un modelo de fractura. En este trabajo se ha empleado el criterio de fallo Johnson Cook que considera el efecto termoviscoplastico. En estudios previos sobre fractura del polímero PEEK la ductilidad de polímeros semicristalinos, asociada a la coalescencia de vacíos ha sido citada como dependiente de la triaxialidad del estado tensional inicial  $\sigma^*$  ( $\sigma^* = \frac{\sigma_m}{\sigma}$ ) y de la velocidad de deformación  $\dot{\varepsilon}_p$ .

Para el PEEK 450G Sobieraj et al. [122] indicaron un valor medio de deformación de rotura de 1.1 y triaxialidad tensional de 0.33 aunque para altos valores de triaxialidad tensional, los micromecanismos de fractura y deformación cambiaron drásticamente de una deformación plástica y coalescencia de micro vacíos a una rotura frágil y rápida con un valor medio de deformación de rotura de 0.05. Rae et al. [110] concluyeron que la deformación de rotura era dependiente de la velocidad de deformación y de la temperatura, con valores de deformación hasta rotura superiores cuando la temperatura era incrementada.

La rotura se asume cuando el parámetro D excede la unidad. El parámetro D comprende la sumatoria de todos los incrementos de deformación. La evolución de D es la siguiente:

$$D(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}_p^*, T_0) = \sum \frac{\Delta \varepsilon_p}{\varepsilon_f^p(\dot{\varepsilon}_p^*, T, \sigma^*)} \quad (85)$$

donde  $\Delta \varepsilon_p$  es el incremento de deformación plástica equivalente acumulada que ocurre durante un ciclo de integración y  $\varepsilon_f^p$  es la deformación crítica de rotura. Este modelo de fractura es erosivo en ABAQUS, ya que implica la eliminación instantánea de elementos cuando se alcanza un nivel de deformación plástica determinado. Esto implica que el mallado en la zona de impacto debe ser muy fino para no afectar los resultados numéricos en términos de energía. La deformación crítica de rotura depende de una velocidad de deformación plástica adimensional ( $\varepsilon_p / \dot{\varepsilon}_p^*$ ), un coeficiente adimensional de presión hidrostática y desviadora  $\sigma^*$  y una temperatura adimensional  $T^*$ . Al separar las tres dependencias se puede caracterizar la deformación crítica de rotura mediante la siguiente expresión:

$$\bar{\varepsilon}_p^f = [D_1 + D_2 \cdot \exp(D_3 \cdot \sigma^*)] \left[ 1 + D_4 \cdot \ln\left(\frac{\varepsilon_p}{\dot{\varepsilon}_p^*}\right) \right] [1 + D_5 \cdot T^*] \quad (86)$$

donde  $D_i$  son constantes de rotura. La constante  $D_1$  supone un valor de deformación de rotura finito incluso para valores elevados de triaxialidad de tensiones y se asume  $D_1 = 0,05$  acorde a la deformación de rotura media para altos valores de triaxialidad observados en el PEEK 450G [122]. Las constantes  $D_2$  y  $D_3$  se obtuvieron a partir de datos experimentales [118] de muestras de PEEK sin entalla a una velocidad de deformación igual a  $0,001 \text{ s}^{-1}$  y temperatura ambiente. En estas condiciones  $\varepsilon_f^p$  tiende a un valor de 1.1. Las constantes  $D_2$  y  $D_3$  fueron

identificadas a partir de datos experimentales [110] en ensayos uniaxiales de muestras de PEEK a diferentes velocidades de deformación y temperatura. Acorde a estos datos experimentales, la constante  $D_4$  define la sensibilidad negativa a la velocidad de deformación mientras que la constante  $D_5$  representa la sensibilidad positiva a la temperatura, Figura 66 [112].

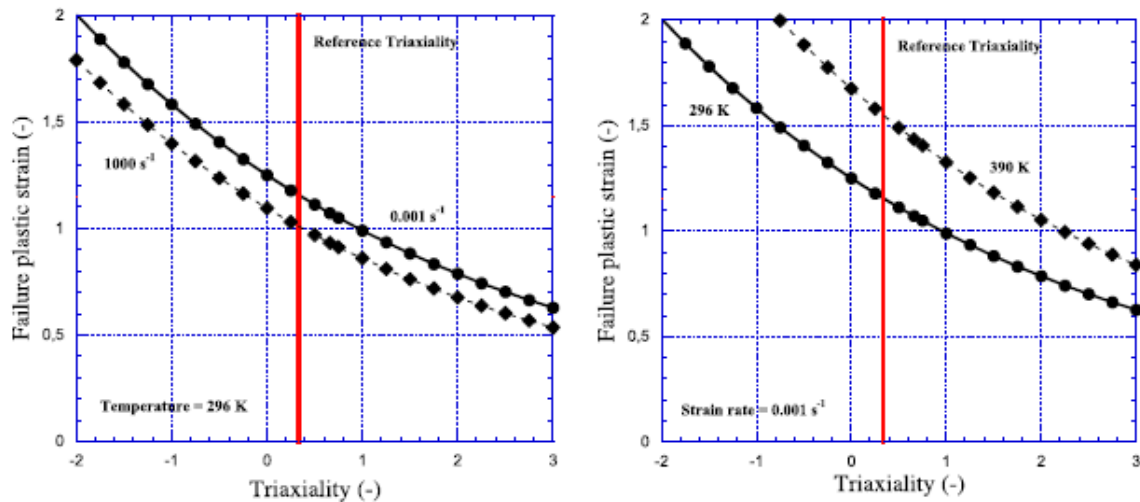


Figura 66 Deformación de rotura (modelo de fractura JC) dependiendo del estado de sollicitación a diferentes velocidades de deformación (a) y temperaturas (b).

En la Figura 66 puede observarse que la velocidad de deformación induce un pequeño descenso de la deformación de rotura. Las constantes del modelo de fractura del PEEK 450G utilizadas por Arias et al. se resumen en la siguiente tabla [112]:

Tabla 9 Constantes usadas para definir el modelo de fractura del PEEK 450G.

Fracture criterion constants				
$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_4$	$D_5$
0.05	1.2	-0.254	-0.009	1.0

La triaxialidad tensional  $\sigma^*$ , es un parámetro importante en este tipo de aplicaciones. Representa un cociente adimensional de tensión hidrostática y desviadora y se define como:

$$\sigma^* = \frac{\sigma_m}{\sigma} = \frac{1}{3\sigma} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (87)$$

donde  $\sigma_m$  es el valor de tensión media y  $\sigma$  es la tensión equivalente previamente definida en el modelo viscoplástico de Johnson Cook.

## 3.2 EL PEEK REFORZADO CON FIBRA CORTA DE CARBONO

Los termoplásticos reforzados con fibra corta (SF RTP) son los materiales intermedios entre los polímeros sin reforzar y los materiales compuestos reforzados con fibra larga continua. Comparando las propiedades de los termoplásticos reforzados con fibra corta con los polímeros sin reforzar se puede observar que la incorporación de fibras a la matriz termoplástica produce importantes mejoras en la rigidez y resistencia del material aunque a menudo hay una marcada reducción de la ductilidad y la tenacidad. Puesto a que los termoplásticos reforzados con fibra corta consisten en fibras cortadas y a menudo desorientadas, estos no pueden competir en rigidez y resistencia con los materiales compuestos reforzados con fibras largas unidireccionales. Esta desventaja, sin embargo es compensada por el hecho de que pueden ser fabricados mediante métodos de procesamiento de termoplásticos como el moldeo por extrusión o inyección, que les permiten ser apropiados para cubrir un amplio rango de aplicaciones prácticas como conectores eléctricos y componentes de la industria aeronáutica y del automóvil, donde están reemplazando a los metales [123].

El problema para predecir el comportamiento tenso-deformacional de los termoplásticos reforzados con fibra corta es particularmente complejo debido a que su microestructura está estrechamente ligada a los estados termomecánicos que sufre el material durante el proceso de fabricación. De hecho, el estado de orientación y la longitud de las fibras, así como la capacidad de la matriz para cristalizar dependen de las condiciones de procesamiento que variará en función del material elegido para la matriz.

El PEEK reforzado con fibra corta de carbono mejora el rendimiento mecánico con respecto al PEEK sin reforzar en términos de rigidez y resistencia a costa de una elevada reducción de la ductilidad y de la capacidad de absorción de energía en fenómenos de impacto.

### 3.2.1 Investigaciones sobre el comportamiento mecánico del PEEK reforzado con fibra corta en ensayos estáticos.

Esta sección resume las aportaciones de otros autores en el ámbito de la caracterización mecánica y de fractura del PEEK reforzado con fibra corta de carbono.

#### 3.2.1.1 *The mechanical behaviour of PEEK short fibre composites (Sarasua, Remiro, & Pouyet, 1995)*

Sarasua et al. [124] estudiaron el comportamiento mecánico del poliéter éter cetona (PEEK) reforzado con fibra corta de carbono (PEEK/CF) y vidrio (PEEK/GF) mediante un ensayo a tracción unidireccional y una inmersión ultrasónica y discutieron el efecto de refuerzo de las fibras en el contexto de la teoría de refuerzo de Bowyer y Bader. Además también obtuvieron el esfuerzo cortante interfacial y la longitud crítica de las fibras en rotura para el PEEK/GF como para el PEEK/CF. Tras examinar las superficies de fractura en el ensayo a tracción los resultados revelaron una mayor adhesión en las fibras de carbono que las de vidrio a la matriz

de PEEK. Finalmente evaluaron un ensayo no destructivo para la caracterización mecánica de los termoplásticos reforzados con fibra corta por medio de un estudio comparativo del módulo de Young obtenido a partir de los resultados de los ensayos a tracción y ultrasónicos, con buena concordancia entre ambos.

El procesamiento del material que efectuaron Sarasua et al. [73] fue llevado a cabo combinando en proporciones adecuadas PEEK comercial de 30% en peso de fibra corta de carbono (Victrex 450 CA 30) y vidrio (Victrex PEEK 450 GL 30) con niveles de PEEK sin reforzar (Victrex 450 G) obteniendo un espectro de materiales con diferente contenido de fibra de carbono y fibra de vidrio. El mezclado fue llevado a cabo en una máquina de extrusión Brabender Plasticorder PLE-650 con una ratio de tornillo  $L/D=25$  a  $400^{\circ}\text{C}$ . Se obtuvieron bandas extruídas de 0.5 mm de espesor que posteriormente fueron peletizadas y molidas. El material fue después moldeado por inyección en una máquina de preplastificación Battenfield BA230 variando las temperaturas entre  $370$  y  $390^{\circ}\text{C}$  mientras el contenido en fibra del material era incrementado desde el grado no reforzado hasta un contenido del 30% de fibra. Las presiones de inyección y velocidades se mantuvieron constantes a lo largo de todo el rango de composiciones de fibras con una temperatura de moldeo de  $165^{\circ}\text{C}$ . Al final del proceso se obtuvieron los especímenes para el ensayo de tracción a partir del Standart Test Method for Tensile Properties of Plastics (ASTM D-638).

Los autores realizaron estudios microestructurales del PEEK de fibra corta fabricado a partir de moldeado por inyección mediante las pruebas facilitadas por análisis de microscopía óptica y electrónica de barrido y calorimetría diferencial de barrido. El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue llevado a cabo en una célula DuPont DSC a un ratio de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . La cristalinidad del material compuesto se calculó a partir de la expresión:

$$X_c = \frac{Q_m}{\Delta W Q_c} \quad (88)$$

Siendo  $X_c$  el grado de cristalinidad del PEEK en porcentaje,  $Q_m$  la entalpía de fusión obtenida en el análisis de barrido por calorimetría,  $\Delta W$  el contenido en peso del PEEK en el material compuesto y  $Q_c$  la entalpía de fusión de una muestra completamente cristalina de PEEK ( $Q_c = 130 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Para analizar las fibras mediante microscopía óptica se disolvió la matriz en una concentración de ácido sulfúrico concentrado y se preparó el portaobjetos del microscopio a partir de esa suspensión de fibras, lavadas y filtradas en una solución diluida de polimetilmetacrilato en cloroformo. Una vez producida la evaporación del disolvente se obtuvo una óptima dispersión de fibras en una película transparente de polímero. Las imágenes de las fibras fueron tomadas a partir de un microscopio óptico Leinz Aristomet y grabadas en un magnetoscopio Sony. Las medidas fueron tomadas con al menos 500 fibras por muestra. Las superficies de fractura del ensayo a tracción fueron analizadas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) Hitachi S-2700 con las muestras previamente cubiertas de oro para evitar cargas eléctricas.

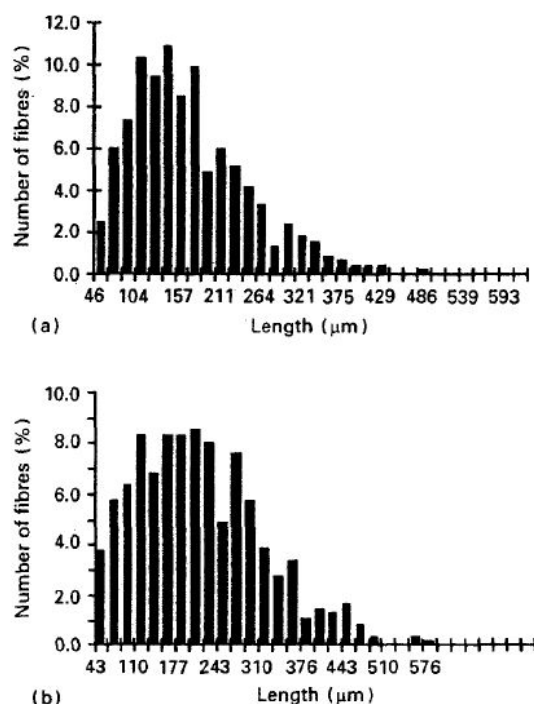


Figura 67 Histograma de la distribución de la longitud de fibras, (a) PEEK CA 30; (b) PEEK GL 30.

Tabla 10 Longitud promedio de las fibras  $L_n$  y desviaciones estándar de la distribución gaussiana de las longitudes de fibras.

Material	Average fibre length(μm)	Standard deviation
GPEEK 30 (granules)	209	108
CPEEK 30 (granules)	170	93
GPEEK 30 (moulded part)	176	73
CPEEK 30 (moulded part)	103	53
GPEEK 10 (moulded part)	189	79
CPEEK 10 (moulded part)	135	87

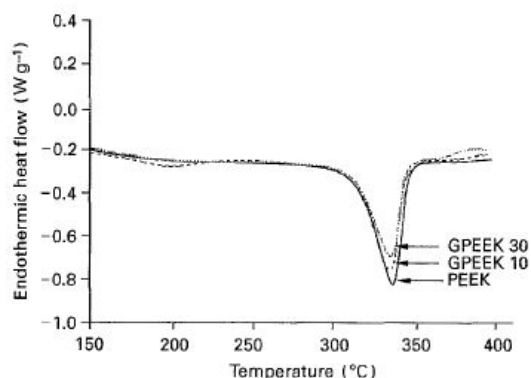


Figura 68 Escáner DSC a  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  de PEEK sin reforzar y sus compuestos reforzados.

Los ensayos a tracción de los especímenes moldeados por inyección (ASTM D-638) fueron llevados a cabo en una máquina Instron 4301 a  $5\text{ mm min}^{-1}$  y a  $25^{\circ}\text{C}$  para determinar el comportamiento tenso-deformacional. El módulo de Young ( $E$ ), tensión de rotura y fluencia ( $\sigma_y, \sigma_b$ ) y sus respectivas deformaciones ( $\varepsilon_y, \varepsilon_b$ ) fueron determinados a partir del valor medio de al menos seis ensayos.

Los hombros de las muestras moldeadas por inyección fueron ensayadas mediante inmersión ultrasónica a  $25^{\circ}\text{C}$  y a 5 MHz. La determinación de la velocidad de propagación de las ondas en diferentes planos de propagación permitió la identificación de las constantes elásticas donde fueron obtenidas el módulo de Young en la dirección del flujo de moldeo (3) y en las otras dos direcciones perpendiculares (1 y 2).

Las Figura 67a y 67b [124] muestran los histogramas de distribución de la longitud de fibras de compuesto reforzado al 30% en fibra de carbono y vidrio. Los valores medios y las desviaciones típicas fueron calculados a partir de las curvas de descomposición Gaussiana en los histogramas (Tabla 11 [124]).

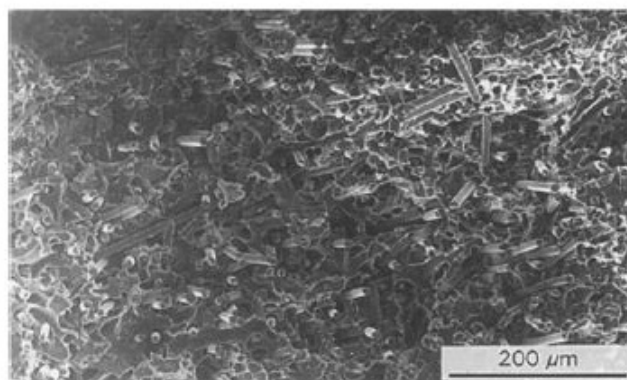
Como puede observarse en los histogramas, el PEEK/GF muestra mayores tamaños de fibras que el PEEK/CF. Esto es debido a la mayor susceptibilidad de las fibras de carbono de ser erosionadas durante el proceso de fabricación. A su vez, los materiales compuestos reforzados con bajos contenidos en fibra preservan mejor las fibras de la degradación, poniendo de manifiesto la importancia de las interacciones fibra-fibra durante el proceso de rotura de las fibras.

En lo relativo a la capacidad de la matriz para

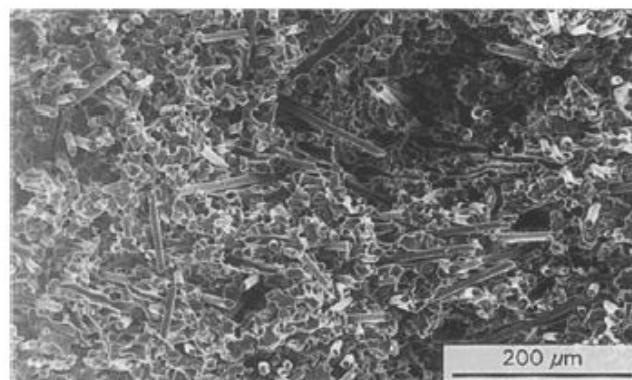
cristalizar, los experimentos de DSC (Figura 68, [124]) no mostraron variaciones importantes entre el PEEK no reforzado y sus compuestos, además el PEEK puro y el reforzado no mostraron el pico de recristalización exotérmica a 170°C presente en otros estudios [125]. Esto es debido a las altas temperaturas del molde durante el proceso de moldeo por inyección que producen un alto grado de cristalinidad en la matriz y reduce la habilidad de los compuestos de PEEK para cristalizar durante el análisis de calentamiento. La entalpía de fusión del PEEK muestra una caída lineal con el contenido de fibra. Sin embargo, independientemente del tipo de fibra y contenido el grado de cristalinidad de la matriz de PEEK tiene un valor constante aproximadamente del 30%, tanto en el material reforzado como en el puro (Tabla 11, [120]). Estos resultados indican que la temperatura del molde durante el proceso de fabricación las fibras de vidrio y las de carbono no introducen cambios en el grado de cristalinidad.

**Tabla 11 Propiedades térmicas del PEEK reforzado y sin reforzar.**

Thermal properties	Pure	Reinforced Carbon fibres (CF)			Glass fibres (GF)		
		+ 10%	+ 20%	+ 30%	+ 10%	+ 20%	+ 30%
Melting temperature (°C)	331.2	329.6	326.9	326.0	329.5	329.4	329.5
Melting enthalpy (J g <sup>-1</sup> )	34.0	31.4	27.7	26.1	31.1	28.0	24.5
Crystallinity degree (%)	29	30	30	32	29	30	30



**Figura 69 Superficie de fractura de GPEEK 30 (capa superior)**



**Figura 70 Superficie de fractura de GPEEK (núcleo).**



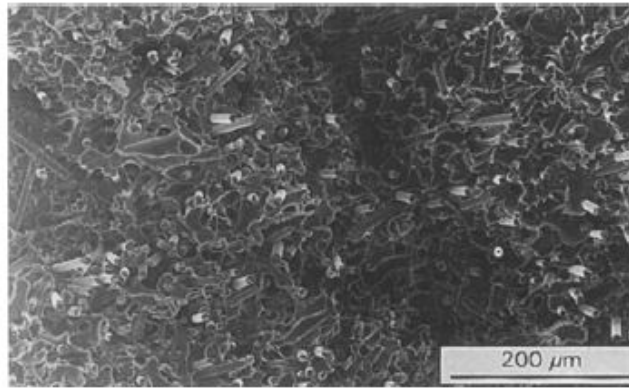
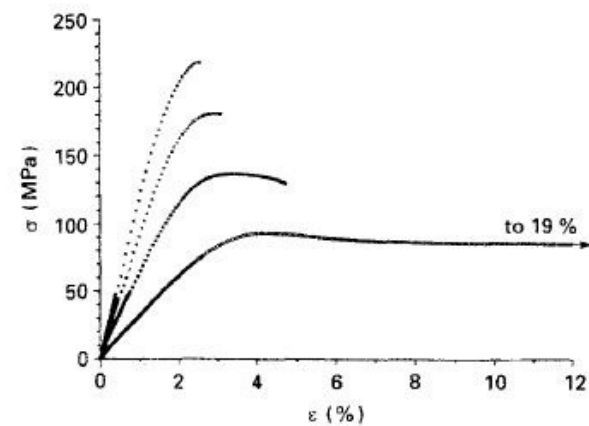
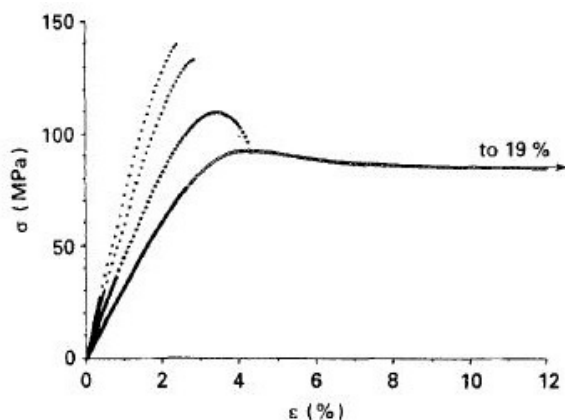


Figura 71 Superficie de fractura del GPEEK 30 (capa inferior)



Stress-strain behaviour of PEEK/CF composites: (○) PEEK, (●) CPEEK 10, (□) CPEEK 20, (■) CPEEK 30.



Stress-strain behaviour of PEEK/GF composites: (○) PEEK, (●) GPEEK 10, (□) GPEEK 20, (■) GPEEK 30.

Figura 72 Comportamiento tenso-deformacional del PEEK/GF 30 (a) y PEEK/CF 30 (b).

Tradicionalmente, en materiales compuestos moldeados por inyección, la geometría del molde ha sido considerada uno de los parámetros con mayor relevancia para establecer el estado de orientación de las fibras. En el molde rectangular estudiado se observaron tres estructuras de capa: una capa superior e inferior reveló el alineamiento de fibras a lo largo de la dirección del flujo fundido, mientras que en el núcleo las fibras presentaban una orientación transversal.

Estas estructuras de capa fueron obtenidas en diferentes termoplásticos de diferente contenido en fibra procesados en diferentes condiciones que pone de manifiesto que las restricciones impuestas al flujo plástico por el molde deben ser más importantes que los aspectos reológicos de la fusión polimérica. No obstante, esto no significa que las variables del material y las condiciones de inyección no juegan un papel en la formación de las estructuras de capa. Se ha demostrado que el tamaño de cada capa y la orientación local de las fibras en la capa pueden ser modificadas variando la matriz polimérica [126] y los parámetros de inyección [127] que en ocasiones pueden producir la desaparición de la capa nuclear, como en el caso de los compuestos de PET.

Los estudios llevados a cabo mediante SEM efectuados en el GPEEK 30 se muestran en las Figuras 69-71 [124]. A bajas magnificaciones se aprecian tres capas distintas a lo largo del espesor. Las Figuras 69 y 71 [124] muestran la morfología del GPEEK 30 en la capa superior e inferior respectivamente donde la mayor parte de las fibras presentan alineación con respecto a la dirección del flujo de fusión. La Figura 70 [124] muestra la región central del material compuesto donde la mayor parte de fibras se ubican perpendicularmente a la dirección del flujo fundido.

La Figura 72 [124] muestra el comportamiento tenso-deformacional de los compuestos PEEK/GF y PEEK/CF, donde también se presentan los del PEEK puro sin reforzar. La tensión del PEEK muestra una tendencia lineal a bajas deformaciones seguida por un comportamiento no lineal antes de alcanzar el límite de fluencia; disminuyendo luego a un valor determinado que se mantiene constante hasta que se produce la rotura. Esta evolución de la tensión es la que se observa en los polímeros dúctiles semicristalinos [128]. Se puede apreciar que no se observa el habitual proceso de endurecimiento posterior a la estricción debido a que en este caso la fractura, dirigida por la elevada cristalinidad de la matriz ocurre a pequeñas deformaciones. Este proceso de endurecimiento ha sido observado cuando las temperaturas del moldeo usadas en el proceso de fabricación fueron inferiores [129].

**Tabla 12 Propiedades mecánicas del PEEK/GF y PEEK/CF.**

Material	$E(\text{GPa})$	$\sigma_y(\text{MPa})$	$\varepsilon_y(\%)$	$\sigma_b(\text{MPa})$	$\varepsilon_b(\%)$
PEEK	$3.10 \pm 0.04$	$91.4 \pm 0.6$	$4.1 \pm 0.1$	$85.6 \pm 3.7$	$19.3 \pm 7.6$
GPEEK 10	$4.70 \pm 0.42$	$108.9 \pm 0.8$	$3.3 \pm 0.1$	$98.6 \pm 9.0$	$3.9 \pm 0.5$
GPEEK 20	$5.98 \pm 0.82$	—	—	$128.7 \pm 3.1$	$2.7 \pm 0.1$
GPEEK 30	$7.44 \pm 0.35$	—	—	$139.0 \pm 0.8$	$2.4 \pm 0.1$
CPEEK 10	$6.37 \pm 0.49$	$135.6 \pm 0.6$	$3.4 \pm 0.1$	$129.8 \pm 1.6$	$4.7 \pm 0.2$
CPEEK 20	$9.34 \pm 0.52$	—	—	$180.4 \pm 0.7$	$3.0 \pm 0.1$
CPEEK 30	$12.38 \pm 0.77$	—	—	$215.8 \pm 2.1$	$2.5 \pm 0.1$

En lo que respecta a los compuestos de PEEK reforzados con fibra corta, la tendencia general esperada de reforzar polímeros se confirma tanto para los sistemas reforzados con vidrio como con carbono: las curvas tensión deformación se vuelven mayores y más cortas a medida que el contenido en fibra es incrementado. Como resultado, la rigidez y la resistencia del material se ven mejorados a costa de una disminución de la ductilidad. Las propiedades mecánicas junto con sus desviaciones típicas se muestran en la Tabla 12 [124]. Al ya mencionado aumento lineal del módulo de Young con el contenido en volumen de fibra cabe añadir la similitud en el comportamiento de la resistencia entre los materiales reforzados. La deformación de rotura cae drásticamente cuando las fibras son incorporadas a la matriz, por ello el límite de fluencia sólo es apreciable si la matriz está reforzada con bajo contenido en fibras (GPEEK 10, CPEEK 10) o simplemente no lo está.

Los valores de tensión y deformación fueron usados junto con la distribución de tamaños de fibras para calcular el esfuerzo cortante interfacial ( $\tau$ ) entre las fibras y la matriz además de la longitud crítica de fibra ( $L_c$ ) usando el modelo propuesto por Bowyer y Bader [69]. En esta teoría de refuerzo, la predicción de la tensión de un material compuesto reforzado con fibra



corta ( $\sigma_c$ ) para una determinada deformación se efectúa separando las respectivas contribuciones de fibras subcríticas ( $X$ ), supercríticas ( $Y$ ) y de la matriz ( $Z$ ), de forma que:

$$\sigma_c = \eta_0(X + Y) + Z \quad (89)$$

donde:

$$X = \sum_{L_i < L_c} \frac{L_i \tau}{2r} V_i$$

$$Y = \sum_{L_i > L_c} \left(1 - \frac{\sigma_f^u}{2L_j \tau}\right) \sigma_f^u V_j$$

$$Z = \sigma_m(1 - V_f)$$

$$L_c = \frac{r \sigma_f^u}{\tau}$$

$\eta_0$  es el factor de eficiencia de orientación,  $L$  es la longitud de la fibra,  $\sigma_m$  es la tensión de la matriz para una determinada deformación,  $\sigma_f^u$  es la tensión de la fibra en el límite de rotura,  $V_i$  y  $V_j$  son los contenidos en volumen de las fibras subcríticas y supercríticas, respectivamente y  $r$  es el radio de la fibra. A niveles bajos de deformación, cuando los efectos de tensión acumulada en los bordes de las fibras pueden ser despreciados, la teoría se simplifica para la predicción elástica. Por tanto, el módulo de Young del material compuesto se expresa a partir de un único parámetro de eficiencia que depende linealmente de sus componentes:

$$E_c = \eta_0 E_f V_f + E_m(1 - V_f) \quad (90)$$

La teoría de refuerzo presentada aquí para materiales compuestos reforzados con fibra corta no tiene en cuenta la penalización en la contribución de tensión de las fibras debido a su discontinuidad cuando estas son mayores que las deformaciones alcanzadas durante los ensayos de tracción. Siguiendo esta asunción se han podido calcular los factores de eficiencia en la orientación de fibras ( $\eta_0$ ) a partir de datos obtenidos en la bibliografía ( $E_{CF} = 210GPa$ ,  $E_{GF} = 69GPa$ ) y a partir de los datos experimentalmente determinados  $E_m$ ,  $E_c$  y  $V_f$ . Una vez fijado el valor de  $\eta_0$  se ha podido calcular la longitud de fibra crítica para el GPEEK 30 y el CPEEK 30 en diferentes deformaciones. Estos cálculos fueron llevados a cabo con diferentes valores de  $L_c$  en las ecuaciones de  $\sigma_c$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  hasta que se cumplió la siguiente condición:

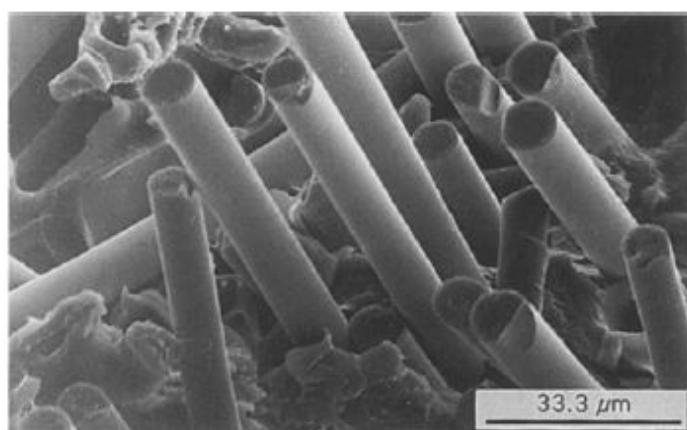
$$\frac{\sigma_c - \sigma_m(1 - V_f)}{X + Y} = \eta_0 \quad (91)$$

**Tabla 14 Longitud crítica de fibras  $L_c$  ( $\mu\text{m}$ ) a diferentes deformaciones en la región no lineal de la curva tensión deformación**

	GPEEK 30	CPEEK 30
$\varepsilon = 1.0\%$	23	31
$\varepsilon = 1.5\%$	42	47
$\varepsilon = 2.0\%$	75	82
$\varepsilon_{break}$	102	131

**Tabla 13 Valores de tensión cortante ( $\tau$ ) y constante de proporcionalidad ( $K$ ) en la deformación de rotura para varios SFRP.**

	$\tau(\text{MPa})$	$K$
GPEEK 30	80	0.57
CPEEK 30	202	0.93
Nylon 6,6/GF ( $W_f = 30\%$ ) [4]	45	—
Polypropylene/GF ( $W_f = 30\%$ ) [8]	17.6	0.19
Nylon 6,6/CF ( $W_f = 30\%$ ) [5]	130	—



**Figura 74 Micrografía electrónica de la superficie de fractura del GPEEK 30 [73].**



**Figura 73 Micrografía electrónica de la superficie de fractura del CPEEK 20 [73].**

Los resultados de diferentes longitudes de fibra críticas ( $L_c$  ( $\mu\text{m}$ )) en varios niveles de deformación que corresponden a la parte no lineal de la curva tensión deformación se pueden observar en la . En ella se puede apreciar que la longitud crítica se incrementa con la deformación hasta la deformación de rotura para ambos termoplásticos reforzados con fibra corta. Además los valores de  $L_c$  son siempre superiores para el CPEEK 30 que para el GPEEK 30. Este hecho prueba la mayor presencia de fibras subcríticas en los moldes de inyección de fibra de carbono.

La Tabla 13 [124] muestra los valores de la tensión de cortadura en la rotura ( $\tau$ ) y la constante de proporcionalidad ( $K$ ) de la variación lineal de  $\sigma$  con  $\tau$  ( $\tau = K\sigma$ ). Como puede observarse, la tensión cortante en la intercara del CF-PEEK es mayor que la que existe en el GF-PEEK. Estas diferencias se deben a la mayor adhesión interfacial que existe en los primeros. Las micrografías de SEM muestran una superficie de rotura muy limpia en el caso del compuesto reforzado con fibra de vidrio (Fig. 74 [124]) mientras que las fibras de carbono están recubiertas por la matriz en su intercara (Fig.73 [124]). Por otra parte los resultados muestran que el PEEK ofrece a los compuestos reforzados con fibra corta unas mejores propiedades interfaciales que otros termoplásticos como el polipropileno o el nylon 6,6.

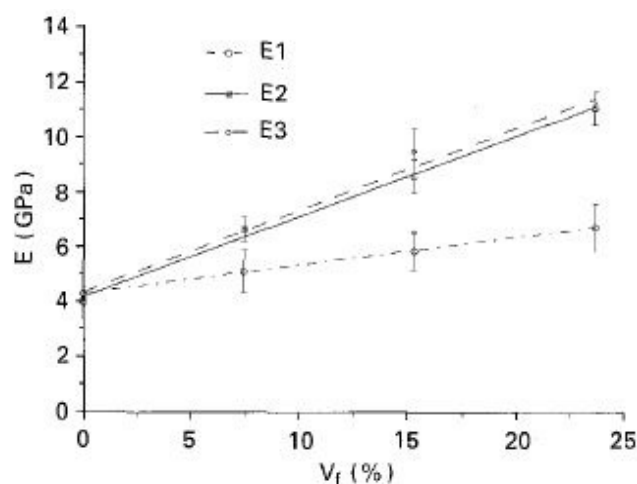


Figura 75 Módulo de Young obtenido a partir de ensayos ultrasónicos del PEEK/CF en las tres direcciones del material

La Figura 75 [124] muestra el módulo de Young del PEEK/CF en las tres direcciones principales definidas previamente. El módulo de Young en la dirección longitudinal y transversal del espécimen de tracción (E3 y E2) es casi idéntico para todos los contenidos de fibra. El módulo en la dirección del espesor E1 es menor. Estos resultados se interpretan como un alineamiento preferencial de las fibras en el plano 2-3.

La comparación entre los resultados de los ensayos de tracción y ultrasónicos no es tarea fácil. Dado que las geometrías implicadas en el proceso de llenado del fundido son diferentes, el estado de orientación de las fibras en las partes centrales del espécimen sometidos al ensayo de tracción y los hombros externos al ensayo ultrasónico no tienen por qué ser similares. Crowson [128] mostró que un mayor nivel de alineamiento era esperado en partes envueltas en procesos de flujo fundido convergente que en aquellos de flujo divergente. Como consecuencia se espera un mayor alineamiento de fibras en las partes ensayadas a tracción que en las ultrasónicas.

Tabla 15 Modulo de Young en la dirección del llenado del molde en ensayos a tracción (E3 ) y ultrasónicos (E3 )

	$E_{3t}$ (GPa)	$E_{3u}$ (GPa)
PEEK	$3.10 \pm 0.04$	$4.11 \pm 0.47$
GPEEK 10	$4.70 \pm 0.42$	$5.45 \pm 0.59$
GPEEK 20	$5.98 \pm 0.82$	$6.71 \pm 1.27$
GPEEK 30	$7.44 \pm 0.35$	$8.11 \pm 1.37$
CPEEK 10	$6.37 \pm 0.49$	$6.62 \pm 1.3$
CPEEK 20	$9.34 \pm 0.52$	$9.50 \pm 0.83$
CPEEK 30	$12.38 \pm 0.77$	$11.02 \pm 0.66$

En materiales poliméricos visco elásticos, su respuesta elástica se ve favorecida en pequeños intervalos de medición debido a las altas frecuencias relacionadas con las mediciones ultrasónicas. El módulo de Young obtenido en este tipo de ensayos es superior (31%) al que establecen los ensayos de tracción (Tabla 15 [124]). Comparando el módulo de Young de los compuestos en la dirección de llenado del molde mediante ensayos ultrasónicos y de tracción se observan mayores valores de E3 tanto en los sistemas reforzados con carbono como en los de vidrio en los ensayos ultrasónicos (CPEEK 30 es el único que posee un mayor módulo a partir de los resultados del ensayo de tracción). Cuantitativamente, sin embargo las diferencias

obtenidas en el caso de los compuestos reforzados no son tan altas como aquellas encontradas en la matriz. Esto puede ser una evidencia de la mayor orientación de las fibras en el lugar donde se llevó a cabo el análisis de tracción que donde se efectuó el análisis ultrasónico. Llegados a este punto se pueden afirmar las siguientes observaciones: En primer lugar, el contenido en volumen de fibra es mayor en el PEEK/CF. En segundo lugar, estos resultados se pueden interpretar como un mayor alineamiento de las fibras de carbono que las de vidrio en flujos convergentes de fundido de PEEK, o mayor alineamiento de fibras de vidrio en flujo divergente o una combinación de efectos simultáneos. Finalmente, el ratio  $E(\text{ultrasónico})/E(\text{tracción})$  decrece al aumentar el contenido en fibra en ambos compuestos como cabía esperar del menor contenido del componente visco elástico en el compuesto.

En resumen, Sarasua et al. llevaron a cabo estudios microestructurales de poliéter éter cetona (PEEK) reforzado con fibra corta de vidrio y carbono moldeados por inyección a partir de pruebas obtenidas mediante SEM, microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se observó una estructura de múltiples capas con un alto alineamiento de fibras en la dirección del flujo fundido a partir de la examinación de las superficies de fractura. La determinación de la longitud de la fibra y el grado de cristalinidad evidenció que las fibras de carbono eran más susceptibles a ser erosionadas durante el proceso de fabricación, aunque esto no afectaba al grado de cristalinidad, constante calculado a partir de estudios calorimétricos ( $X_c \approx 30\%$ ). El comportamiento mecánico fue determinado mediante ensayos a tracción y ensayos ultrasónicos y el uso de curvas de tensión-deformación en el modelo de Bowyer-Bader demostró que los valores de tensión cortante entre las fibras y la matriz del PEEK/CF eran mayor que la del PEEK/GF, así como la longitud crítica de las fibras, predicciones confirmadas mediante SEM que revelaron una mayor adhesión de las fibras de carbono que las de vidrio a la matriz de PEEK. Todos estos resultados evidencian que el PEEK ofrece unas propiedades interfaciales mejores que cualquier otro termoplástico.

Finalmente, el interés de una técnica no destructiva para la caracterización mecánica de termoplásticos reforzados con fibra corta fue evaluada comparando los módulos de Young de los compuestos obtenidos mediante ensayos de tracción y ultrasónicos.

### ***3.2.1.2 Mechanical Failure in PEEK and its short fiber composites (Motz & Schultz, 1990)***

Desde que los materiales poliméricos comenzaron a reemplazar a los materiales metálicos en áreas en las que se requería una gran resistencia específica y un rendimiento predecible durante prolongados periodos de tiempo, el ensayo de las propiedades mecánicas de los polímeros se ha convertido en un procedimiento rutinario.

En materiales compuestos, las fibras afectan de forma significativa las propiedades mecánicas del material: resistencia, rigidez y tenacidad. Los materiales tenaces poseen mayor tolerancia frente a daño debido a que son capaces de absorber grandes cantidades de energía antes de su rotura final. Los factores que mejoran el rendimiento es un aspecto no tienen por qué

hacerlo en los tres y usualmente una mayor resistencia y rigidez serán alcanzadas a expensas de una baja tenacidad y viceversa.

Las fibras cortas, ya sean de carbono o de vidrio mejoran las propiedades a tracción del PEEK como la rigidez y la resistencia (Tabla 16 [137]) y provocan una disminución de la tenacidad. Los mismos principios se pueden aplicar a las propiedades de fractura en la que los materiales tenaces fallan por desgarre dúctil y fluencia cortante (shear yielding) mientras que los materiales resistentes lo hacen mediante fractura frágil [130].

**Tabla 16 Resistencia y rigidez en sistemas de PEEK reforzado**

	PEEK-R	PEEK-GF	PEEK-CF
Flexural Modulus (GPa)	3.9	7.7	15.5
Tensile Strength (MPa)	91.0	172.0	214.0

La tenacidad del PEEK y sus compuestos reforzados con fibra corta ha sido correlada con varios parámetros que la influyen de una forma u otra. Whitehead [131] mostró que las fibras orientadas paralelas a la dirección de aplicación de la carga aumentaban el factor de concentración de tensiones ( $K_c$ ), el cual indica una medida de la tenacidad a la rotura (desde  $8.5 \text{ MPa}\sqrt{m}$  hasta  $10 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ). Lee et al. [132] demostraron que un aumento de la cristalinidad (desde el 27 hasta el 33%) reducía el factor de concentración de tensiones  $K_c$  desde  $6.0 \text{ MPa}\sqrt{m}$  hasta  $3.6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ . Leach et al. [133] y Karger-Kocsis et al. [134] obtuvieron la dependencia a la temperatura de los compuestos de PEEK reforzados con fibra corta en ensayos de impacto y estáticos. Los ensayos de impacto mostraron que el material era capaz de absorber una mayor cantidad de energía a elevadas temperaturas (lo que era reflejado en un aumento de la tenacidad a la rotura), mientras que el factor de concentración de tensiones en los ensayos estáticos no mostraba variación hasta temperaturas cercanas a la transición vítrea  $T_g$ .

Inicialmente la mecánica de fractura lineal elástica (LEFM) fue usada para describir la fractura en materiales frágiles como vidrios inorgánicos. En los últimos años, el uso de la mecánica de la fractura lineal elástica se ha convertido en un método habitual para evaluar el fallo a fatiga. Karger-Kocsis et al. [134] variaron las condiciones de carga incrementando la velocidad de deformación, lo que resultó en un factor  $K_c$  menor. Mandell et al. [135] y Friedrich et al. [136] usaron el análisis LEFM en experimentos en los que fracturaron muestras de PEEK variando las cargas periódicamente. Mientras la matriz de PEEK sin reforzar (PEEK-R) mostraba un carácter resistente, el PEEK reforzado con fibra corta de vidrio (PEEK-GF) se mostró sensible a la fatiga. Tras varios ciclos, los datos de la curva S-N convergieron con los del PEEK-R. La propagación de la grieta de fatiga en los ensayos de Friedrich fue más rápida en la matriz de PEEK sin reforzar, la mitad de rápida en el PEEK-GF y uno o dos órdenes de magnitud más lenta en el PEEK reforzado con fibra corta de carbono (PEEK-CF).

Motz y Schultz [137] analizaron el fallo mecánico del PEEK 150G y 450G sin reforzar (PEEK-R) y del PEEK 450G reforzado con fibra corta de vidrio (PEEK-GF) y carbono (PEEK-CF) al 30% en

peso en ambos casos. A continuación se expone el procedimiento seguido y los resultados obtenidos por Motz y Schultz en su estudio:

El polímero reforzado fue procesado mediante moldeado por compresión. Posterior a la etapa de compresión, el polímero fue mantenido a una temperatura de 380°C y presión moderada durante media hora. Una mezcla de agua y aire presurizado enfriaron el compuesto hasta la temperatura ambiente. A lo largo de la región de cristalización la velocidad de enfriamiento fue de 40°C/min.

Debido a que el proceso de fabricación influencia a nivel microestructural la estructura del polímero semicristalino, la estructura de las placas moldeadas por compresión fue caracterizada mediante diversas técnicas: el grado de cristalinidad mediante difracción de rayos X (WAXS) y mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la morfología y las propiedades de las fibras mediante microscopía óptica. La Tabla 18 [137] resume los parámetros más importantes.

**Tabla 18 Resumen de las características estructurales.**

	PEEK-R	PEEK-GF	PEEK-CF
Degree of Crystallinity			
by DSC (%)	31	31	27
By WAXS	29	32	24
Spherulite Size ( $\mu\text{m}$ )	1	15	25
Crystallization Region (C) (Cooling at 40°C/min)	299–253	291–252	287–242
Fiber–Matrix Adhesion		No	Yes

**Tabla 17 Resumen de las características de las fibras.**

	PEEK-GF	PEEK-CF
Fiber Length		
—Weight Average ( $\mu\text{m}$ )	454	300
—Number Average ( $\mu\text{m}$ )	271	204
Volume Fraction (Vol.%)	17	23

La longitud de las fibras fue medida después de disolver la matriz polimérica en ácido sulfúrico y fotografiar las fibras con un microscopio óptico. El resultado se muestra en la Tabla 17 [137], donde se puede ver que las frágiles fibras de carbono son más cortas que las de vidrio y la longitud crítica de las fibras de vidrio es mayor debido a la menor adhesión a la matriz termoplástica.

A diferencia de la técnica de moldeo por inyección, el moldeo por compresión favorece la distribución aleatoria de orientación de fibras en el plano. El micrografo de la Figura 76 [137] muestra cómo la orientación inicial del compuesto moldeado influye la distribución final de la orientación. Debido al proceso de extrusión, las fibras cortas se alinearon paralelamente al eje principal de la estructura cilíndrica y esas áreas de fibras unidireccionalmente alineadas dominan la orientación a lo largo de las placas.

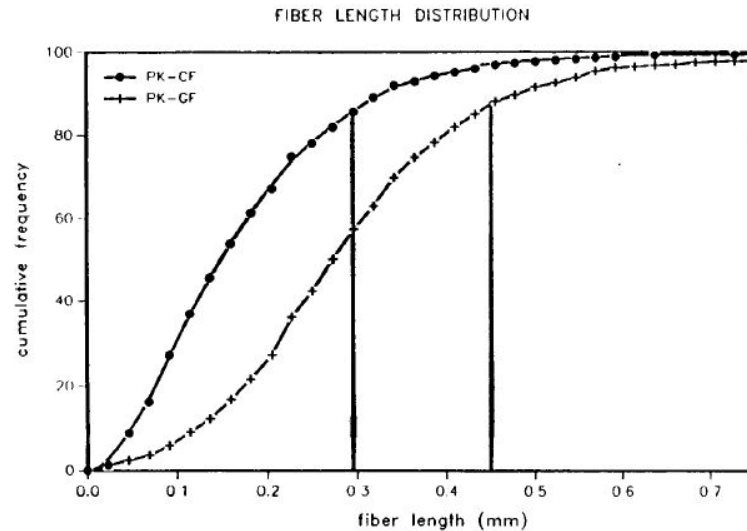


Figura 76 Micrografo óptico de una muestra moldeada por inyección. Se puede apreciar la orientación local de las fibras.

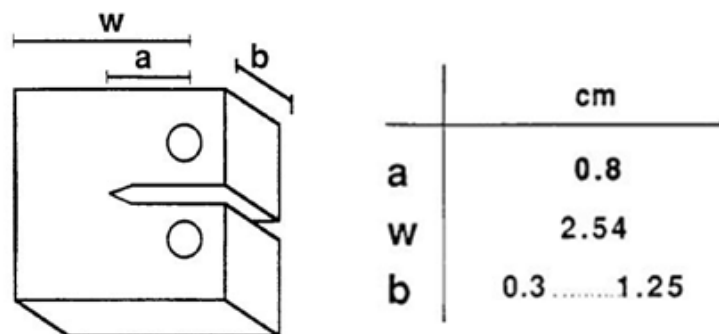


Figura 77 Geometría del espécimen usado en los ensayos.



En los experimentos de fractura, los especímenes fueron cortados de las placas moldeadas por compresión. Las entallas producidas fueron acentuadas mediante el uso de una cuchilla en el interior de la muesca. Las dimensiones del espécimen se muestran en la Figura 77 [137]. Para la validez del ensayo, el espécimen debe ser lo suficientemente grueso para asegurar un comportamiento de deformación plana, de lo contrario el factor de concentración de tensiones calculado será dependiente de la geometría. Las muestras fueron cargadas a una velocidad de desplazamiento constante de cruceta de 0.05 cm/min en una máquina de ensayo Instron. Las superficies de fractura fueron cubiertas con partículas de oro y situadas en un microscopio electrónico de barrido para la evaluación fotográfica.

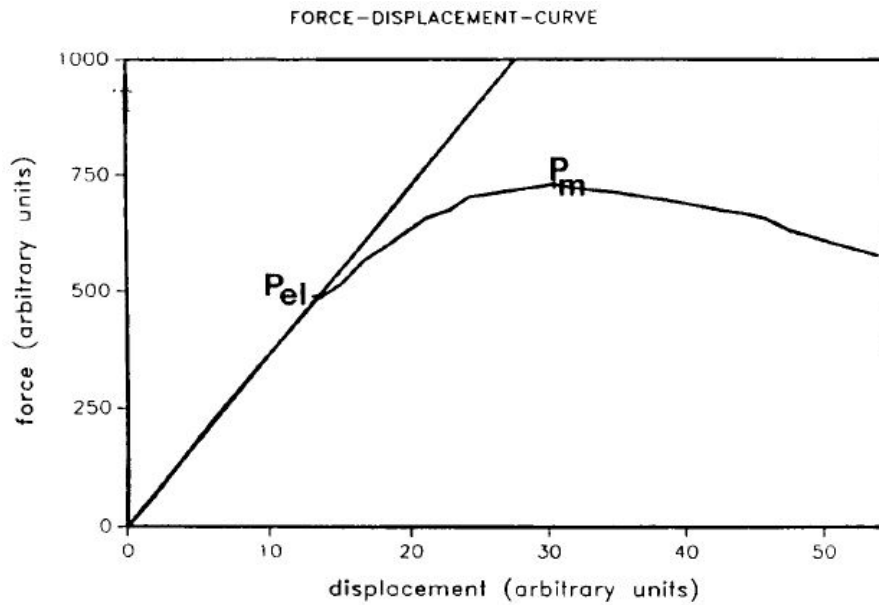


Figura 78 Curva típica de fuerza – desplazamiento.

La Figura 78 [137] muestra una curva típica de fuerza frente a desplazamiento. Si el material responde elásticamente a la carga aplicada la curva es una línea recta. Por lo tanto, el estándar ASTM E-399 [138] que rige la evaluación de la tenacidad a la rotura en deformación plana recomienda un procedimiento simple para considerar la deformación plástica responsable del comportamiento no lineal: se dibuja una línea secante desde el origen con una pendiente un 5% menor que la curva fuerza-desplazamiento. La curva donde la línea secante intercepta la curva experimental define el valor  $P_Q$  que se utiliza para calcular el valor preliminar del factor de concentración de tensiones  $K_Q$ . La siguiente formula se utiliza para calcular  $K_Q$  [138]:

$$K_Q = \left[ \frac{P_Q}{B\sqrt{W}} \right] \frac{\left( 2 + \frac{a}{W} \right) \left[ 0.086 + 4.64 \frac{a}{W} - 13.32 \left( \frac{a}{W} \right)^2 + 14.72 \left( \frac{a}{W} \right)^3 - 5.6 \left( \frac{a}{W} \right)^4 \right]}{\left( 1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2}}$$

donde W,B y a son los parámetros geométricos definidos en la Figura 77 [137],  $K_Q$  es idéntico a  $K_{IC}$  si  $P_Q$  está dentro del 10% del máximo valor de fuerza  $P_M$  y si los requerimientos geométricos mencionados arriba se cumplen.



A altas temperaturas, cuando la deformación de los polímeros es muy extensa,  $K_Q$  nunca cumple los requisitos del análisis LEFM y en consecuencia no podrá ser posible determinar un valor para  $K_{IC}$ . Sin embargo es posible la caracterización del material bajo carga sin la necesidad del factor de concentración de tensiones para calcular el tamaño crítico de grieta en estructuras utilizando  $K_Q$  como un parámetro de resistencia para un cuerpo con grietas bajo carga [139]. El desplazamiento de apertura de la grieta (COD) y tamaño de zona plástica servirán entonces como parámetros de la tenacidad. En materiales con un elevado COD la fractura estará dominada por la deformación plástica, característico del modo de fallo de materiales tenaces. Cuanta menor zona plástica o menor COD existirán mayores probabilidades de rotura frágil en el material.

Mientras que el componente de tracción de la tensión es el responsable de la rotura frágil, la plastificación dúctil ocurre bajo la influencia de la tensión de cortadura. El modo de fallo se obtiene determinando cual de los dos tensiones críticas, tensión de fractura ( $\sigma_b$ ) o límite elástico ( $\sigma_y$ ) es superada la primera. Por debajo de la temperatura de transición predomina el comportamiento frágil debido a que  $\sigma_b$  es inferior a  $\sigma_y$  y la plastificación ocurre por encima de la temperatura de transición.

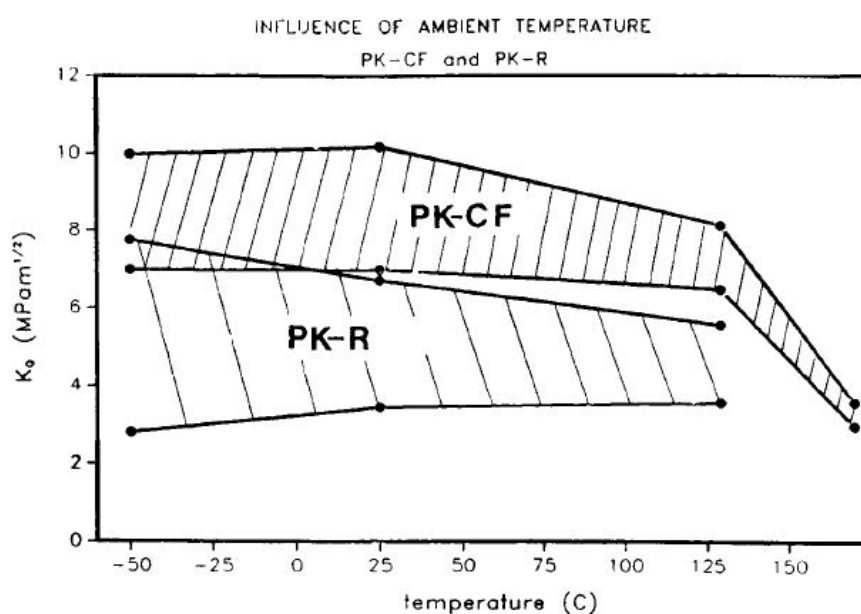


Figura 79 Dependencia a la temperatura del factor de intensidad de tensiones en el PEEK/CF.

Los materiales poliméricos se ablandan con la temperatura y a su vez pierden resistencia como evidencia la caída de la tensión de rotura. La Figura 79 [137] muestra el efecto de la temperatura en el  $K_Q$  del PEEK sin reforzar y reforzado con fibra corta de carbono. La Figura 80 [137] compara el  $K_Q$  del PEEK sin reforzar y reforzado con fibra corta de vidrio a diferentes temperaturas. La tensión de rotura es elevada a bajas temperaturas y decrece continuamente al aumentar la temperatura. La caída de la resistencia es paralela al factor de intensidad de tensiones.

Los polímeros se ablandan y se vuelven más deformables con la temperatura. Esto se evidencia en la Figura 79 ya que entre  $-97^{\circ}\text{C}$  y  $129^{\circ}\text{C}$  el límite de fluencia del PEEK sin reforzar decrece un 78% (de 178 hasta 40MPa), mientras que el factor de intensidad de tensiones decrece únicamente un 40% (desde 7.7 hasta  $4.6 \text{ MPa}\sqrt{m}$  en el mismo rango de temperaturas. Esta diferencia se evidencia también en el compuesto reforzado con fibra corta.

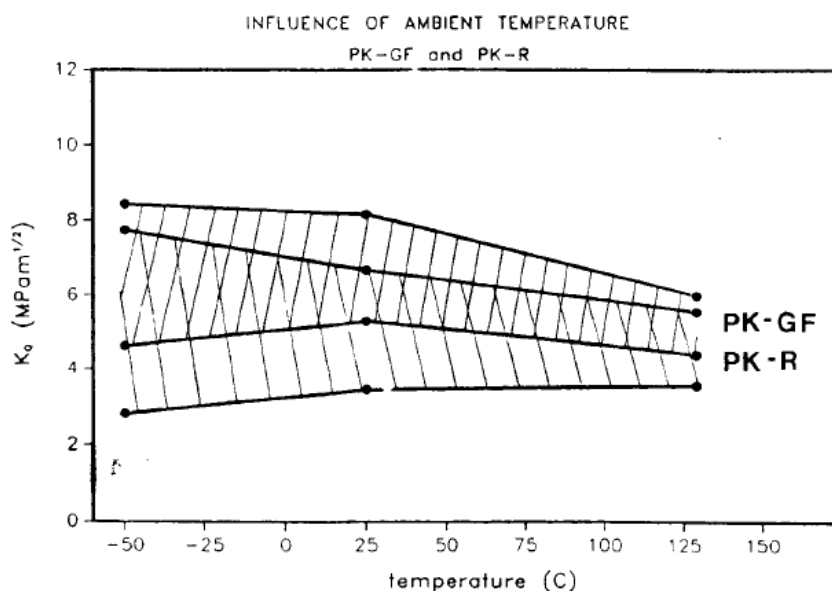


Figura 80 Dependencia a la temperatura del factor de intensidad de tensiones en el PEEK-GF.

La plasticidad y la múltiple microfisuración provocan que la curva fuerza-desplazamiento se desvíe del comportamiento lineal. El factor de no linealidad (i.e. el ratio máxima carga/límite elástico) tiene en cuenta cuantitativamente la desviación; la completa fragilidad es descrita mediante un factor de no linealidad igual a 1 mientras que un factor mayor que 1.1 sugiere una deformación plástica excesiva o múltiples microfisuras en el material. En la Figura 81[137] se observa que el PEEK sin reforzar es más dúctil que sus dos compuestos. Los compuestos reforzados presentan un carácter frágil ya que su factor de no linealidad es inferior a 1.1 excepto en el rango de temperaturas superior a la transición vítrea ( $T_g$ ). Cuando la matriz alcanza  $T_g$  se colapsa causando que el PEEK-CF falle por desgarre que por agrietamiento.

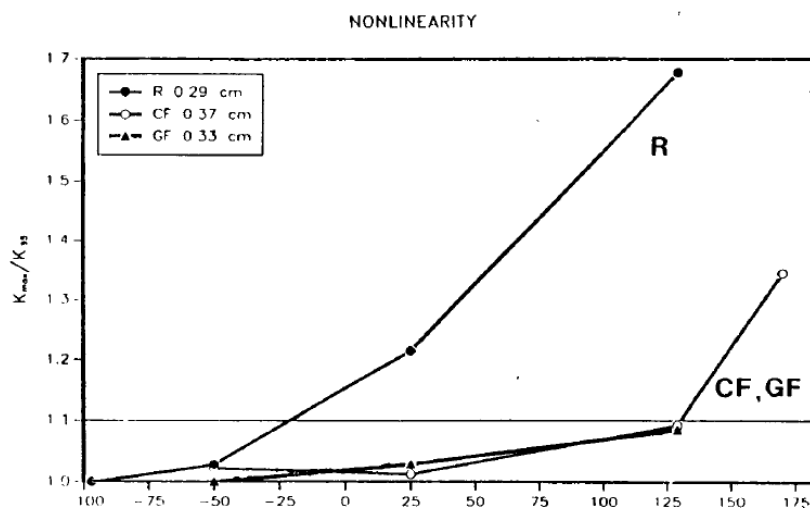


Figura 81 Dependencia de la temperatura del factor de no linealidad mecánica.

La micrografía obtenida a partir del microscopio electrónico de barrido de la superficie ensayada a  $-50^{\circ}\text{C}$  se muestra en la Figura 82 [137]. En la micrografía se observa la extensa deformación del polímero PEEK reforzado con fibra de carbono, lo que indica una fuerte unión entre el la matriz y las fibras. Debido a la fuerte adhesión del polímero a las fibras obliga a la matriz a endurecerse por deformación en vez de desprenderse de las fibras, adhesión que no se detecta en el caso del PEEK-GF.

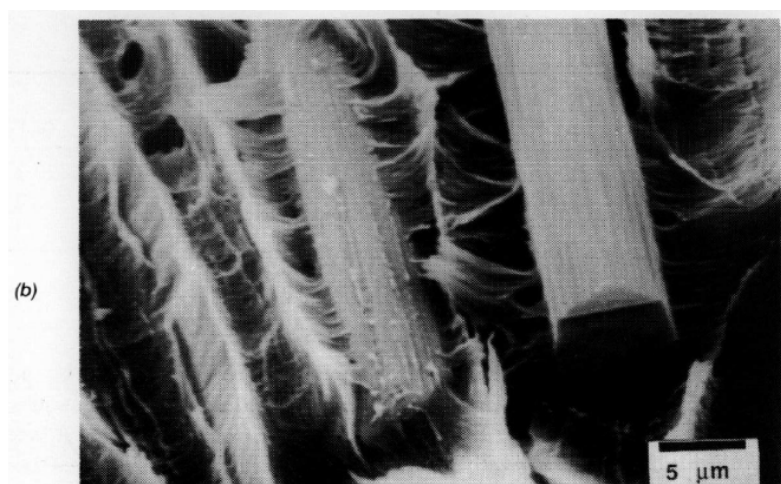


Figura 82 Micrografía SEM de la superficie de fractura del PEEK CF fracturado a  $-50^{\circ}\text{C}$

Este mejor contacto entre la fibra y la matriz en el PEEK-CF conduce a una menor cantidad de plasticidad a  $-50^{\circ}\text{C}$ . A mayores temperaturas el efecto de la temperatura se convierte en dominante causando un ligero aumento de la plasticidad en ambos compuestos. El enlace entre la fibra de carbono y la matriz sigue siendo resistente incluso a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea.

Otro método de caracterizar la deformabilidad del PEEK es mediante la teoría de LEFM. Los resultados se resumen en las Tablas 19 y 20 [137]. Tal como era de esperar, el tamaño de la zona plástica se incrementa con la temperatura y generalmente es inferior en los compuestos reforzados con fibra corta.  $r_y$  hace referencia al radio de la zona plástica.

Tabla 20 Efecto de la temperatura en el factor de intensidad de tensiones y zona plástica a  $129^{\circ}\text{C}$

$129^{\circ}\text{C}$	$K_Q(\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	UTS* (MPa)	$r_y(10^{-1}\text{m})$
PEEK-R	4.6	40	13.5
PEEK-GF	5.2	93	3.3
PEEK-CF	7.3	122	3.5

Tabla 19 Efecto de la temperatura en el factor de intensidad de tensiones y zona plástica a  $25^{\circ}\text{C}$ .

$25^{\circ}\text{C}$	$K_Q(\text{MPa}\sqrt{\text{m}})$	UTS (MPa) [15]	$r_y(10^{-1}\text{m})$
PEEK-R	6.5	97	4.6
PEEK-GF	6.7	151	1.9
PEEK-CF	8.5	198	1.9

En el caso observado por Motz y Schultz, las placas moldeadas por compresión presentaban una orientación de fibras aleatoria. Una mayor adhesión de las fibras a la matriz mejorará la resistencia del material y se ha comprobado que la adhesión de las fibras de vidrio a la matriz es baja y muy inferior a la de las fibras de carbono.

Cualquier efecto de la matriz o de la intercara entre las fibras y la matriz será menor en comparación con la contribución de las fibras por sí solas. (Módulo elástico  $E_f$  y volumen de fracción  $V_f$  de las fibras son parámetros dominantes). Ramsteiner et al. [78] obtuvieron una dependencia lineal entre la resistencia del material compuesto  $\sigma_c$  y  $V_f$  para una serie de materiales termoplásticos, encontrando desviaciones del comportamiento lineal entre  $\sigma_c$  y  $V_f$  únicamente a contenidos muy bajos o muy altos de fibras. Hardy [140] demostró que el factor de intensidad de tensiones se incrementaba linealmente con el contenido de fibra de vidrio en su sistema polimérico y en contenidos moderados de  $V_f$ , como en el caso del PEEK la resistencia aumentaba conforme lo hacía el volumen de fibras.

La tensión de rotura (UTS) del PEEK-CF es superior que la tensión de rotura del PEEK-GF y ambas son mayores que las del PEEK sin reforzar. El mayor volumen de fibras y el mayor módulo elástico de las fibras de carbono son responsables de la mayor resistencia y rigidez del PEEK reforzado con fibra corta de carbono.

El gráfico de la Figura 83 [137] está construido a partir de datos de las Tablas 19 y 20, obtenidos en experimentos a diferentes temperaturas sobre el PEEK-R, PEEK-GF y PEEK-CF. En ellos se observa la linealidad entre la tensión de rotura y el factor de intensidad de tensiones.

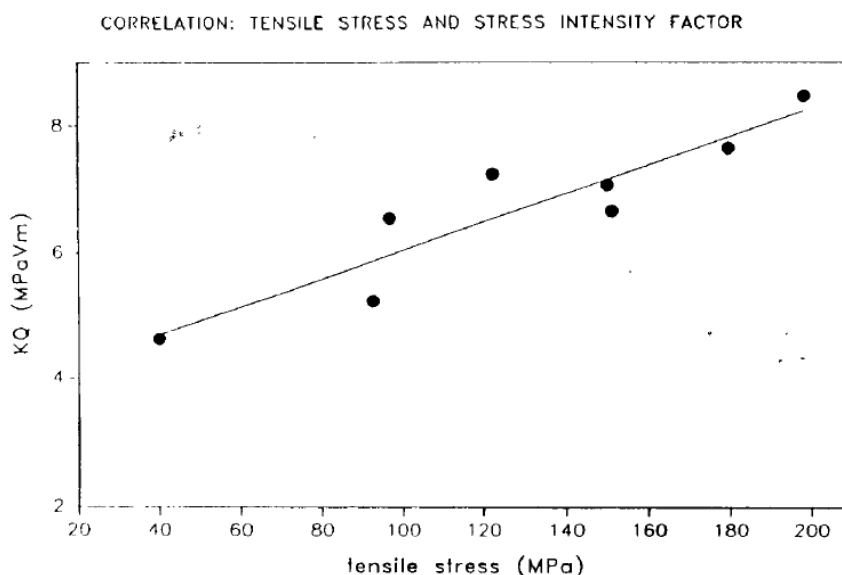


Figure 10. Correlation between stress intensity factor and tensile strength.

Figura 83 Correlación entre el factor de intensidad de tensiones y la tensión de rotura.

Las fibras también modifican el desplazamiento de apertura de la grieta (crack-opening displacement, COD). El COD representa la capacidad de un material para soportar cargas deformándose. Los compuestos reforzados con fibra corta no pueden deformarse tanto como

la resina sin reforzar como evidencia la Tabla 21 [137] los menores valores de COD en los compuestos reforzados. Este resultado concuerda con lo expuesto anteriormente: la zona plástica resultó ser menor en los compuestos reforzados que en la matriz sin reforzar en todo el rango de temperaturas y el factor de no linealidad se veía reducido a causa de las fibras. En conclusión, las fibras vuelven más frágil la fase polimérica blanda haciéndolo más vulnerable a un fallo catastrófico pero a su vez incrementando su resistencia y rigidez.

Tabla 21 Desplazamiento de apertura de la grieta (COD)

	COD( $10^{-3}\text{m}$ )
PEEK-R	1.57( +0.19)
PEEK-GF	0.80( +0.10)
PEEK-CF	0.81( +0.12)

En la Figura 84 [137] se puede apreciar el camino de propagación de la fisura en una placa moldeada por compresión con fibras alineadas unidireccionalmente. La propagación de la grieta es de izquierda a derecha y sigue un modo de propagación en el que la grieta evita las fibras. Las fibras, que están orientadas un gran ángulo con respecto a la dirección de propagación principal, fuerzan a la grieta a desviarse de su camino previsto y como consecuencia la mayoría de las fibras de la dirección de propagación final yacen con sus ejes principales orientados paralelos a la dirección principal de propagación.

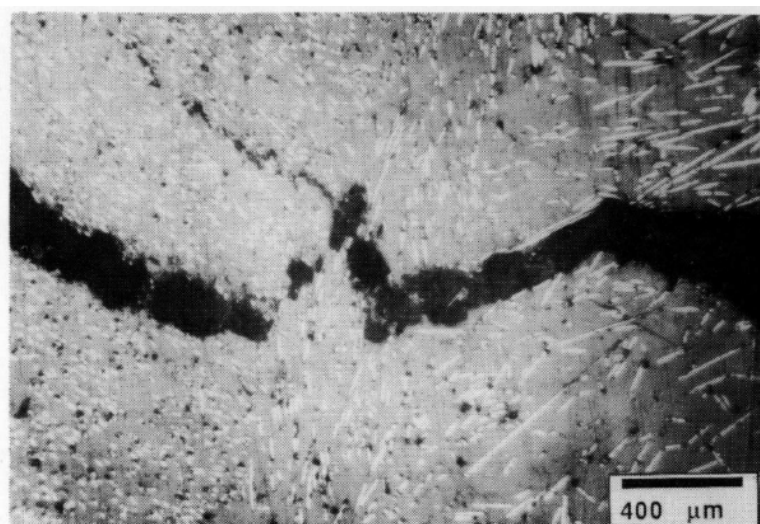


Figura 84 Propagación de la grieta a lo largo del compuesto reforzado.

La Tabla 16 resume las características microestructurales que potencialmente pueden influir en las propiedades de la fractura: grado de cristalinidad, tamaño de la esferulita y adhesión entre la fibra y la matriz. Se observó que el PEEK reforzado con fibra corta de carbono poseía un grado de cristalinidad menor, un mayor tamaño esferulítico en la matriz y una mayor

adhesión de las fibras de carbono en la matriz polimérica. Todos estos factores contribuyen a las propiedades mecánicas.

Se ha demostrado cómo un cambio en el espesor de la placa puede afectar el resultado final del experimento de fractura. La Figura 86 muestra que los espesores de PEEK sin reforzar más finos muestran mayor grado de no linealidad (Un factor de no linealidad alto se corresponde a una elevada ductilidad). La muestra de 0.29 cm de espesor muestra una plasticidad casi nula a -25°C mientras que la muestra de 1.25 cm es predominantemente frágil hasta la temperatura de transición, por lo que a temperaturas inferiores a  $T_g$  el modo de fallo depende del tamaño del espécimen.

La Figura 85 [137] ilustra el efecto que tiene el espesor sobre la ductilidad del PEEK sin reforzar. En la curva se observa que a espesores más delgados la ruptura dúctil se producirá con mayor facilidad. De esto se deduce que la deformación plástica está restringida por el espesor de la placa. La plasticidad en las láminas del PEEK está confinada en un volumen inferior en condiciones de deformación plana, es decir, que el radio de la zona plástica bajo condiciones de deformación plana  $r_y^{plane\ strain}$  es menor que el radio en tensión plana  $r_y^{plane\ stress}$ .

$$r_y^{plane\ strain} = (1/3) \cdot r_y^{plane\ stress}$$

La zona plástica es menor a temperaturas bajas, aumentando de tamaño al hacerlo la temperatura (Tabla 18). Cabe mencionar que el nivel absoluto de  $K_Q$  es menos dependiente del tamaño y temperatura que el factor de no linealidad y el radio de zona plástica

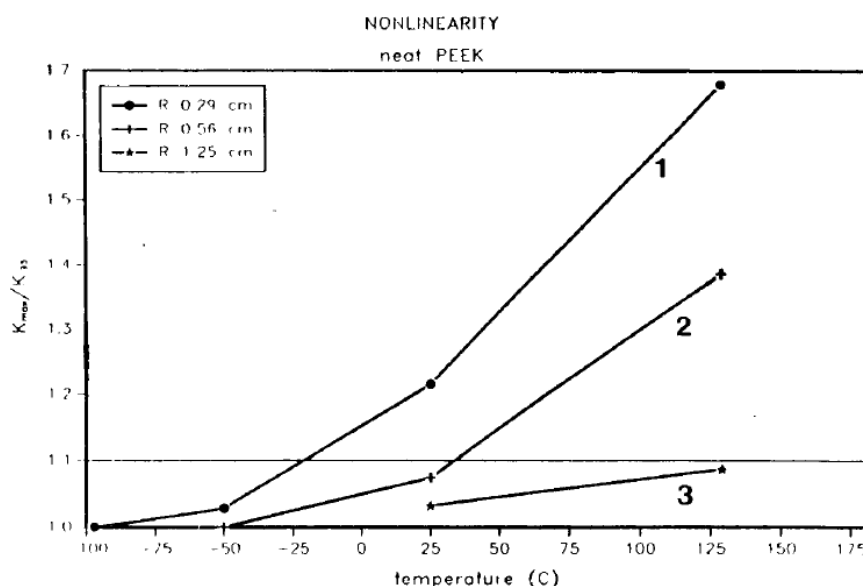


Figura 85 Efecto del espesor en la transición dúctil-frágil en muestras de PEEK sin reforzar.

No se hallaron efectos de espesor en los compuestos reforzados con fibra corta debido a que las fibras reducen la deformabilidad del compuesto, resultando en menores zonas plásticas y menores valores de desplazamiento de apertura de la grieta (COD) y factor de no linealidad. Las figuras 87-89 [137] muestran el efecto del espesor de la placa en el factor de intensidad de

tensiones  $K_Q$  para los tres tipos de PEEK a tres temperaturas diferentes. El factor de intensidad de tensiones es independiente del espesor excepto en el PEEK sin reforzar a  $-50^\circ\text{C}$ , punto en el que se observa una caída significativa del factor de intensidad de tensiones, mientras que para temperatura ambiente el factor decrece ligeramente y a  $129^\circ\text{C}$   $K_Q$  es constante.

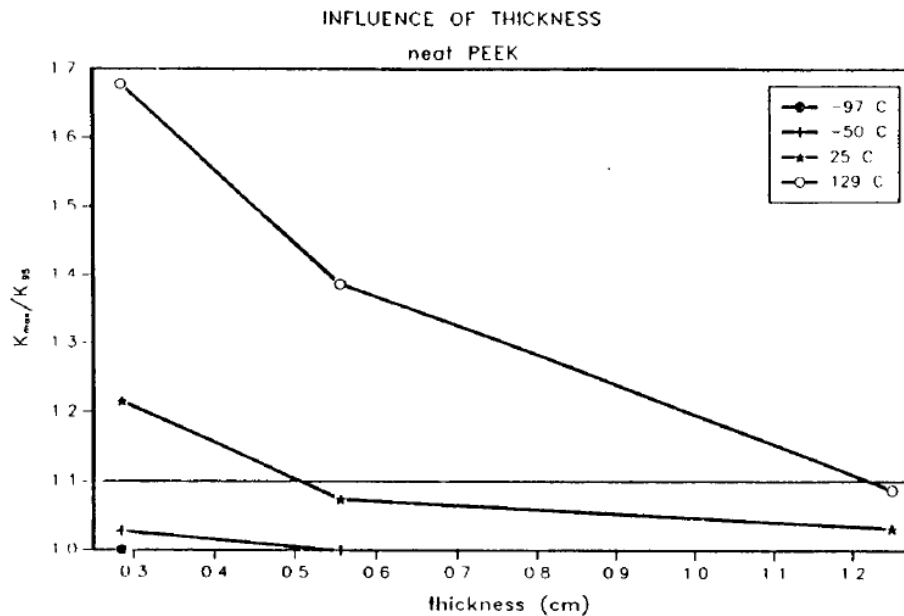


Figura 86 Efecto del espesor en el factor de no linealidad para el PEEK sin reforzar .

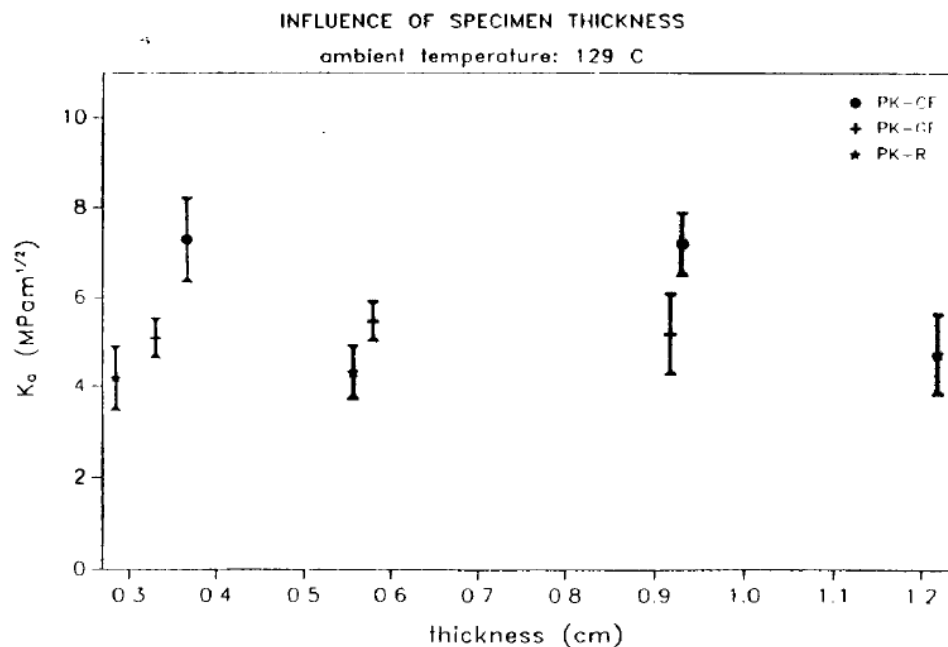


Figura 87 Dependencia al espesor del factor de intensidad de tensiones para PEEK sin reforzar a  $129^\circ\text{C}$ .

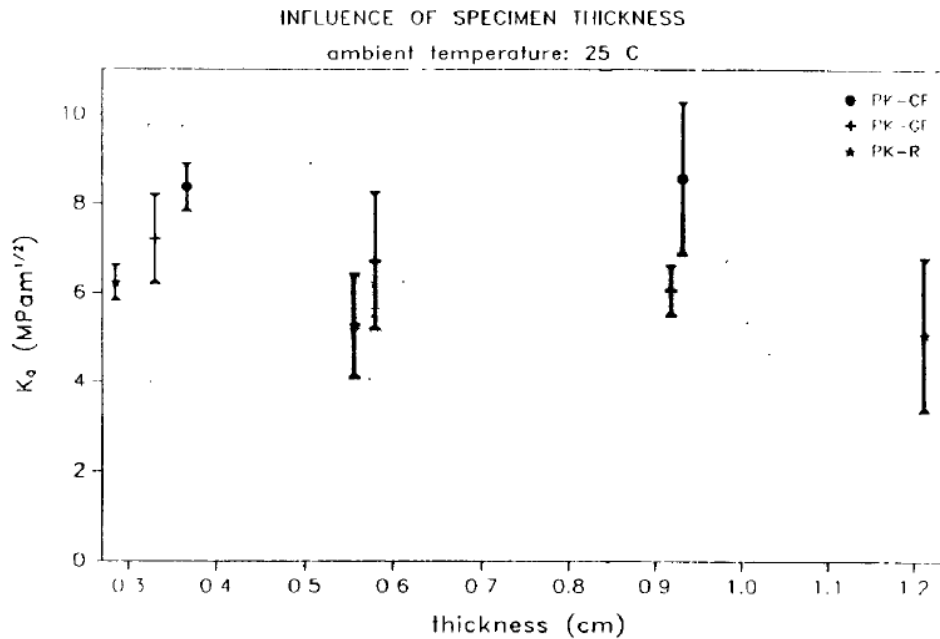


Figura 88 Dependencia al espesor del factor de intensidad de tensiones para PEEK sin reforzar a 25°C.

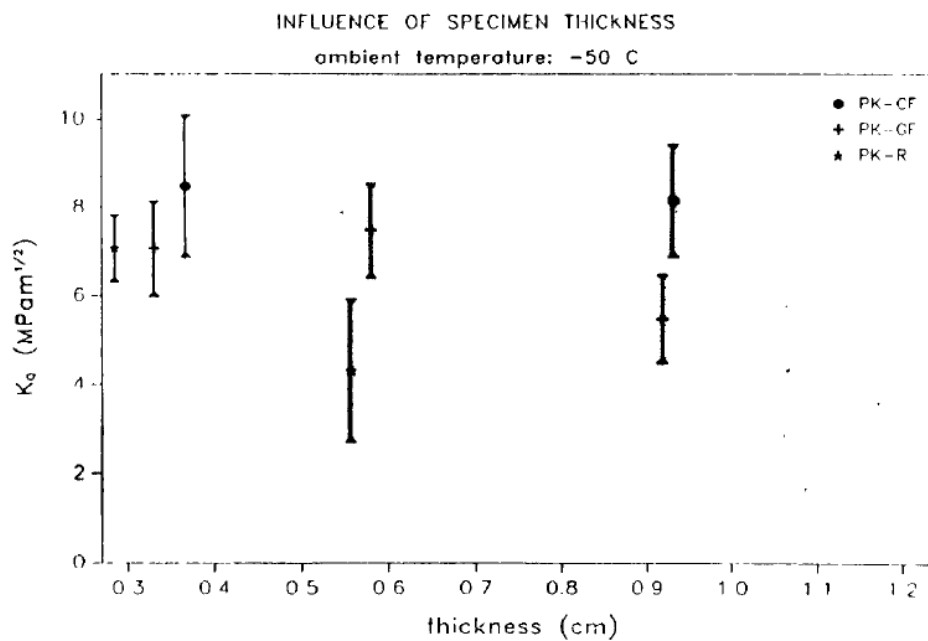


Figura 89 Dependencia al espesor del factor de intensidad de tensiones para PEEK sin reforzar a -50°C.

En resumen, Motz y Schultz comprobaron en los ensayos estáticos que el PEEK/CF era el material que poseía el mayor factor de intensidad de tensiones seguido por el PEEK/GF y el PEEK/R. Estos resultados se correlacionan bien con los valores presentes en la literatura y en ensayos de fatiga, en los que se imitan las condiciones en las que un material está expuesto en aplicaciones reales. En estos ensayos a fatiga se observó que el PEEK/CF era material que presentaba una mayor resistencia, siendo el PEEK/GF muy sensible en su comportamiento a



fatiga aunque no tanto como el PEEK sin reforzar. La aplicación cíclica de tensiones contiene la deformación plástica en materiales sensibles al tiempo, de tal forma que los ensayos a fatiga proporcionan un criterio más conservativo de resistencia frente a daño. Si el polímero es ensayado a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea este será menos dependientes al tiempo y una fractura estática será necesaria para evaluar las propiedades de fractura.

Los autores examinaron los efectos de la temperatura en la estructura de la matriz mediante microscopía electrónica de barrido. Mientras la ductilidad cambia considerablemente con los datos de fractura experimentales, la resistencia depende débilmente de la temperatura. El factor de intensidad de tensiones decrece la mitad de rápido con la temperatura que la tensión de rotura. El PEEK sin reforzar presenta mayor deformabilidad que los compuestos reforzados con fibra corta y debido a ello es fácilmente influenciado por la temperatura y efectos de tamaño. El espesor tiene cierto efecto en la resistencia de las placas de PEEK sin reforzar, especialmente a bajas temperaturas donde la resistencia es menor en placas más gruesas a menores temperaturas. Se ha comprobado que tanto el espesor como las bajas temperaturas limitan la plasticidad impidiendo que los concentradores de tensiones sean aliviados por el flujo plástico lo que desemboca en un fallo prematuro a bajos niveles de deformación.

En el estudio no se observó un efecto del espesor en los compuestos de PEEK reforzados con fibra corta, ya que ni el factor de intensidad de tensiones ni la plasticidad dependen del tamaño del espécimen. Las fibras son efectivas reduciendo la ductilidad y como consecuencia la temperatura tiene una pequeña influencia en el tamaño de la zona plástica, excepto cuando las propiedades de la matriz se descomponen cuando el material llega a la temperatura de transición vítrea, cuando la ductilidad aumenta a expensas de la resistencia. A temperaturas inferiores a  $T_g$  incluso las placas más finas reforzadas con fibra corta fallan de forma frágil.

Finalmente, la mayor adhesión entre las fibras de carbono y la matriz de PEEK contribuye a la mayor resistencia del PEEK reforzado con fibra corta de carbono.

### 3.2.2 Comportamiento frente a impacto de PEEK reforzado con fibra de carbono

Los polímeros compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra de carbono son materiales heterogéneos y anisótropos. Poseen bajas densidad, altas resistencia y rigidez y por lo tanto excelentes propiedades específicas (ratio entre la propiedad a analizar y la densidad) en la dirección de la fibra. Estos materiales pueden ser fácilmente formados en componentes con geometrías complejas mediante compactación y prensado a temperaturas no superiores a  $\sim 200^\circ\text{C}$  durante 1h aunque con necesidad de recocido posterior. Los polímeros reforzados con fibra tienen excelentes propiedades a tracción en dirección de la fibra y en menor medida en compresión aunque el rendimiento en dirección transversal a lo largo del espesor y en cortadura es inferior [93]. Generalmente, las propiedades que dependen de la matriz son inferiores que aquellas que están gobernadas por las fibra, sin embargo el papel de la matriz es vital en el comportamiento del compuesto, protegiendo a la fibra, transfiriendo tensiones y en

algunos casos aliviando la rotura frágil proporcionando caminos alternativos en el crecimiento de la grieta.

El impacto debe ser definido como una aplicación relativamente súbita de una fuerza impulsiva en un volumen de material limitado o parte de una estructura. Los resultados de impacto pueden ser íntegramente elásticos con parte de la energía disipada en forma de calor, sonido e internamente en el material. Alternativamente puede existir deformación, daño permanente, penetración completa del material de ensayo y fragmentación del proyectil de impacto.

Los materiales compuestos de matriz polimérica tienden a sufrir delaminación al ser impactados, lo cual se ve reflejado en bajas tolerancias al daño, motivo de preocupación en aplicaciones estructurales de carga. Los compuestos con matriz termoestable (TS) han sido extensamente utilizados durante los últimos 40 años en aplicaciones aeronáuticas y aunque estos materiales poseen unas propiedades mecánicas interesantes, también tienen numerosos inconvenientes relacionados con el proceso de fabricación y postprocesado. Es en este contexto donde los polímeros termoplásticos reforzados con fibra (e.g. PEEK y PPS) ofrecen una alternativa prometedora a las resinas termoestables como material de matriz en compuestos reforzados: alta resistencia química, excelente resistencia al daño e impacto y la posibilidad de ser usados en un amplio rango de temperaturas.

Usualmente, las estructuras están diseñadas para soportar cargas por debajo de la tensión de rotura de los materiales compuestos. En tales circunstancias, el inesperado impacto de un objeto es capaz de ocasionar el fallo del material a través de la ruptura completa de fibras, microfisuramiento de la matriz o delaminación de las capas. Los materiales compuestos de matriz termoplástica tienen la habilidad de absorber energía y minimizar el daño por medio de mecanismos disipativos en el interior de la matriz. La elevada tenacidad de los compuestos termoplásticos reduce la propagación de cualquier delaminación durante el servicio de los componentes, aspecto de gran importancia cuando la estructura es sometida a cargas de compresión.

El fallo de estructuras formadas a partir de materiales compuestos de matriz termoplástica normalmente está asociada con la aplicación inesperada de cargas, de las cuales el impacto es la más importante. En el estudio del comportamiento frente a impacto de materiales compuestos podemos señalar tres factores importantes: la cantidad de energía que el material puede absorber antes de la fractura, la naturaleza de cualquier daño interno y su efecto en el rendimiento residual y la habilidad para evidenciar cualquier daño en la superficie de la estructura.

Estudios de impacto instrumentados [141,142] muestran que la fuerza en el objeto impactado crece hasta un pico para luego disminuir con el tiempo y partir de las curvas de fuerza/desplazamiento se puede determinar la cantidad de energía absorbida en el impacto. La energía absorbida hasta que se produce el pico puede asociarse con el trabajo para comenzar a romper las fibras de refuerzo mientras que la energía total es aquella absorbida hasta la completa penetración. Respecto a la cantidad de energía absorbida durante el impacto, la respuesta está dominada por el modo de rotura de las fibras y como primera aproximación la energía absorbida en el impacto es proporcional en un factor de 1.5 al espesor de la placa (Figura 90 [93]).

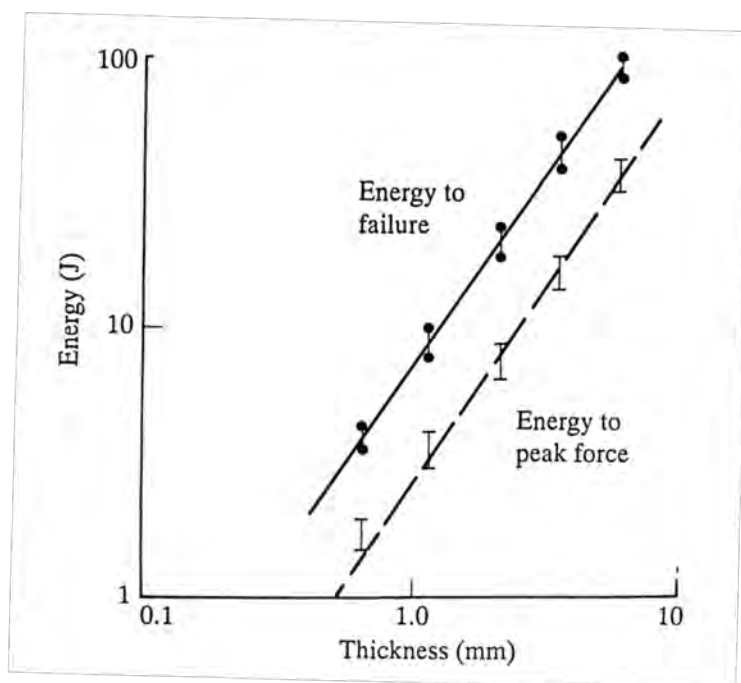


Figura 90 Absorción de energía de impacto a 23°C en laminados de PEEK/CF reforzado al 61% en volumen de fibra de carbono.

Moore y Prediger [141] y Jones et al. [142] realizaron estudios fotográficos durante ensayos de impacto que les permitieron calcular la tenacidad a la rotura aparente en el impacto. Se debe mencionar que las categorías comerciales de PEEK reforzado con fibras de carbono pre impregnadas no han sido diseñadas para proporcionar la máxima capacidad de absorción de energía durante el impacto. Es posible obtener una mayor absorción de energía mediante el uso de matrices menos tenaces e interfaces fibra-matriz más débiles ya que estos rasgos estimulan la multiplicación de grietas y disipación de energía durante la generación de superficies libres en el seno del material. Las categorías comerciales estándar de PEEK/CF han sido diseñadas para maximizar la absorción de energía hasta el punto en el que sucede el daño interno en la estructura.

El daño interno en los materiales compuestos es evidenciado normalmente por microfisuras transversales en las capas y delaminación entre capas de diferente orientación. Esto produce un cono de daño en el interior del material. El área máxima de estas delaminaciones se monitoriza en la Figura 91 [93] mediante análisis C-SCAN ultrasónico. A la misma energía de impacto pero a mayores velocidades de impacto, el máximo área de delaminación se incrementa aunque el daño tiende a concentrarse en la superficie opuesta de las láminas (Figura 92 [93]).

La reducción del daño interno y mejora de la capacidad de absorción de energía se puede alcanzar mediante el uso de fibras tejidas preimpregnadas (woven fibres) [143]. Como alternativa para reducir la delaminación en el impacto se emplean fibras de carbono menos resistentes: si una estructura es sometida a un impacto de alta velocidad y energía inevitablemente causará la rotura de las fibras (e.g. micrometeoritos), sin embargo el uso de

fibras de menor resistencia permite al impacto atravesar la estructura sin impartir energía que de otra forma provocaría la delaminación.

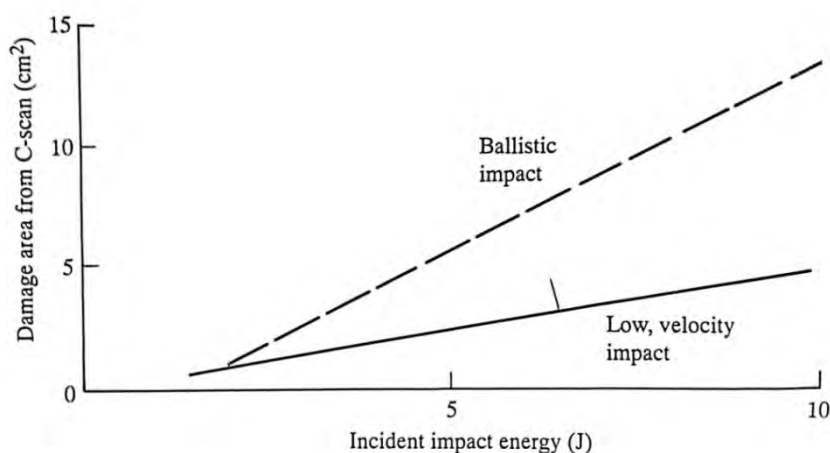


Figura 91 Resultados típicos del área de daño en función de la energía de impacto en laminados de PEEK/CF reforzados al 61% en volumen de carbono, espesor 2mm, a 23°C.

Es deseable que cualquier impacto imprevisto deje testimonio advirtiendo del daño. En matrices frágiles convencionales la delaminación interna puede suceder sin daños superficiales. En termoplásticos compuestos que poseen alta tenacidad, las energías de impacto inferiores al nivel crítico en el que sucede la delaminación provocarán una abolladura en la superficie que puede ser detectada mediante inspección visual. Esta marca de impacto superficial, fruto de plastificación local de la matriz, es una evidencia de la capacidad del material de disipar energía en la estructura.

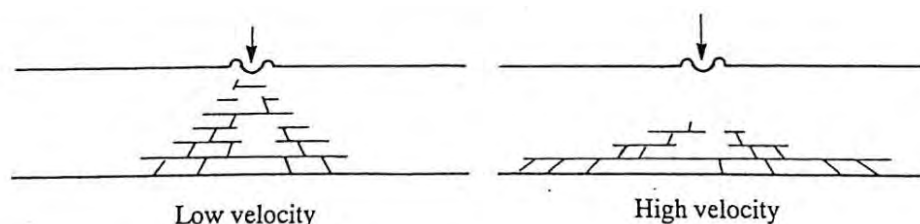


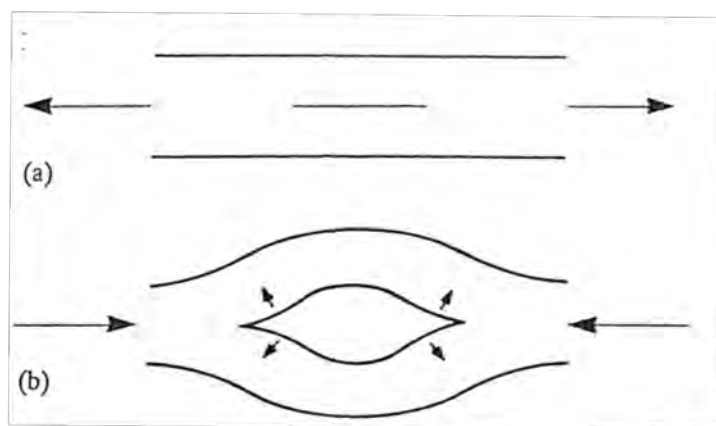
Figura 92 Esquema de la delaminación e inicio de microgrieta en función de la velocidad de impacto para la misma energía de impacto. (a) Baja velocidad, (b) alta velocidad.

El factor más crítico para los diseñadores es la estimación de la resistencia residual de la estructura después de una carga de impacto. Esta tolerancia al daño es más crítica en el caso de cargas de compresión debido a que la delaminación causada por el impacto tiende a propagarse y las cargas compresivas causarán el colapso de láminas finas abriendo camino a la propagación de grietas, como puede apreciarse en la Figura 93 [93].

El alto valor de la tenacidad a la rotura en compuestos de PEEK reforzados con fibra de carbono otorga a estos materiales una excelente resistencia, ya sea en la delaminación inicial

en un evento de impacto (Fractura de Modo II) o en la resistencia a la propagación de la delaminación bajo cargas de compresión (Fractura de Modo I).

La tolerancia al daño del PEEK reforzado con fibra de carbono se evidencia en la ligera caída de la resistencia a compresión conforme aumenta la velocidad de impacto, ya que se ha observado que estructuras gravemente impactadas son capaces de soportar deformaciones de compresión del orden de 0.6% sin delaminación catastrófica. Estas características contrastan con las de los compuestos de matriz frágil, donde la delaminación se propaga con rapidez bajo deformaciones compresivas inferiores al 0.4% e importantes daños internos pueden ocurrir sin evidencia superficial.



**Figura 93 Influencia de la carga en la delaminación. (a) La carga de tracción posee poca influencia. (b) La carga de compresión conduce a la apertura de la grieta**

Generalmente, los metales tienden a ser densos, rígidos, resistentes, buenos conductores de la electricidad y calor e isotrópicos. En particular, muchos muestran un comportamiento plástico antes de la rotura y es posible eliminar los efectos del daño producido por la deformación mediante recocido y endurecimiento por deformación. Desafortunadamente las matrices poliméricas reforzadas con fibra no muestran este comportamiento ya que la deformación elástica es seguida por un daño irreversible y la fractura.

Los materiales compuestos reforzados son generalmente más resistentes que los metales y poseen una resistencia frente a impacto relativamente elevada si la tensión aplicada actúa en la dirección de las fibras; en otras direcciones las fibras penalizan la resistencia a impacto. Esto es debido a que tensiones secundarias en la dirección transversal o tensiones imprevistas debido a impacto en una dirección débil pueden causar fácilmente rotura del material.

La falta de deformación plástica en materiales compuestos significa que una vez que se ha superado un nivel de tensión determinado se produce un daño permanente que resulta en un debilitamiento local o estructural. A diferencia de los metales, que pueden experimentar deformación plástica reteniendo su integridad mecánica, los materiales compuestos tensionados un cierto nivel, aun pudiendo retener parte de sus propiedades estructurales sufren daños permanentes.

De los artículos presentes en la literatura acerca de impacto en PEEK reforzado con fibra de carbono se encuentra el artículo de Lamontagne et al. en el que se llevaron a cabo una serie de impactos a hipervelocidad en placas de PEEK reforzado con fibras de carbono como ensayo para componentes en estructuras espaciales en órbita. Los autores encontraron que el daño en el compuesto era independiente de la densidad del proyectil pero dependiente del diámetro de este. También observaron que los diámetros de los cráteres de entrada tenían una mayor dependencia a la velocidad de impacto que al ángulo de incidencia del proyectil. Para impactos perpendiculares, los diámetros de entrada aumentaban al incrementar la velocidad y a su vez la energía, tendencia que no se evidenciaba en los impactos oblicuos. En los impactos de pequeños diámetros, la energía se mostraba como la variable principal para causar el daño a la placa mientras que para impactos de mayor diámetro los efectos de la densidad parecían ser más dominantes. Los proyectiles de mayor tamaño tendían a fragmentarse en grandes piezas concentrando la energía de eyección en menos partículas pero más energéticas, mientras que los pequeños proyectiles tendían a vaporizarse [144].

## CAPÍTULO 4. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN CONVENCIONAL

En este capítulo se explica en un marco teórico los ensayos empleados en este trabajo. Caracterizar un material es obtener experimentalmente los valores de los principales parámetros observables que describen sus propiedades y comportamiento mecánico, así como relaciones entre estos parámetros (tensión aplicada, deformación, velocidad de deformación, temperatura, etc.). Los materiales se caracterizan, generalmente, mediante ensayos estándar, cuyas características y proceso de ejecución están fijados en normas oficiales (ISO, ASTM).

La diferencia entre ensayos estáticos y dinámicos reside fundamentalmente en la velocidad de deformación aplicada. Los ensayos dinámicos se realizan en cortos periodos de tiempo a altas velocidades de deformación mientras que los estáticos la carga se aplica lentamente, con bajas velocidades de deformación hasta el punto de rotura del material. Podemos clasificar los ensayos de caracterización según la velocidad de deformación o duración del ensayo:

Tabla 22 Clasificación de tipos de ensayo según velocidad de deformación y duración del ensayo

Tipo de ensayo	Rango de velocidades alcanzadas $\dot{\epsilon} \sim 1/s$	Duración aproximada del ensayo $t \sim s$
Ensayos de fluencia o de relajación	$10^{-8} < \dot{\epsilon} < 10^{-4}$	$10^2 < t < 10^6$
Ensayos cuasi-estáticos	$10^{-4} < \dot{\epsilon} < 10^{-2}$	$10^0 < t < 10^2$
Ensayos a velocidades intermedias	$10^{-2} < \dot{\epsilon} < 10^{-1}$	$10^{-2} < t < 10^0$
Ensayos a velocidades altas	$10^2 < \dot{\epsilon} < 10^4$	$10^{-6} < t < 10^{-2}$
Ensayos a velocidades muy altas	$10^4 < \dot{\epsilon}$	$t < 10^{-6}$

También se puede clasificar los tipos de ensayo a partir de la maquinaria empleada en cada uno de ellos:

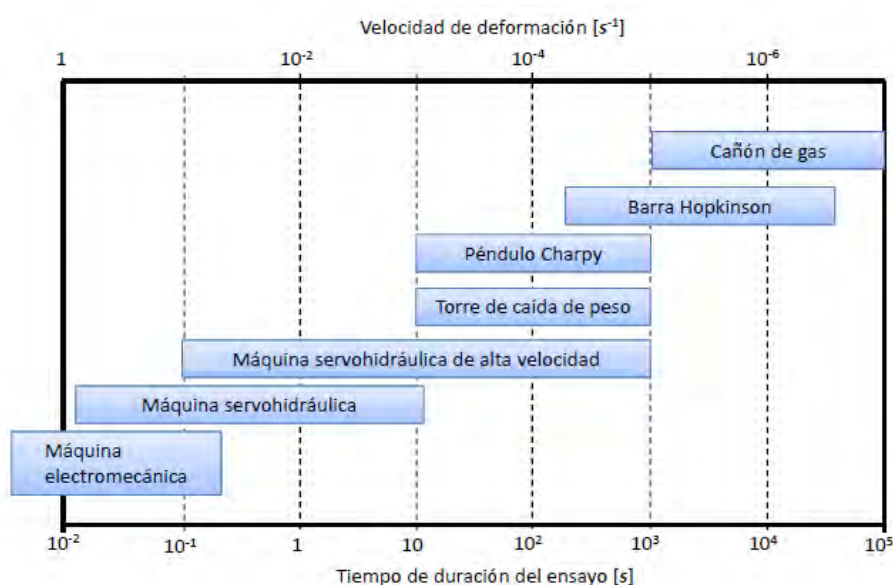


Figura 94 Clasificación de los tipos de ensayos según los instrumentos empleados.

## 4.1 ENSAYO DE TRACCIÓN UNIAXIAL

Un ensayo de tracción simple consiste en someter a una probeta normalizada un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura y permite evaluar la resistencia del material frente a una sollicitación mecánica aplicada de forma cuasi-estática. Las velocidades de deformación típicas de un ensayo de tracción simple son pequeñas ( $\dot{\epsilon} = 10^{-4}$  a  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). El ensayo de tracción simple proporciona información sobre el comportamiento de los materiales ensayados en régimen elástico y elasto-plástico.

La máquina más utilizada para efectuar el ensayo de tracción es la máquina universal. Este tipo de máquinas posee dos crucetas, una está ajustada para la longitud de la probeta y la otra se utiliza para aplicar tensión al espécimen. En la actualidad se emplean fundamentalmente dos tipos de máquinas universales: hidráulicas y electromagnéticas.

La máquina universal debe ser capaz de generar suficiente fuerza como para producir la fractura de la probeta. La máquina debe ser capaz de aplicar la fuerza de manera progresiva y mantener una velocidad de desplazamiento constante. Además, la máquina debe medir de forma precisa y exacta la longitud de las galgas extensiométricas y registrar las fuerzas  $F$  en función de los alargamientos  $\Delta L$  que experimenta la probeta. La máquina universal es ampliamente utilizada en la caracterización de nuevos materiales y se ha usado en la medición de las propiedades de tracción de polímeros termoplásticos. El alineamiento de la probeta en la máquina universal es un parámetro crítico debido a que si el espécimen queda desajustado, la máquina ejercerá un momento flector sobre la probeta.

Las probetas de tracción son probetas normalizadas (acorde a la norma ASTM E8M) cilíndricas o planas. Poseen dos hombros y una sección calibrada entre medias. Los hombros tienen una sección mayor para permitir el anclaje del espécimen a la máquina de ensayos. La sección calibrada posee menor sección que los hombros para que la deformación y fractura sucedan en esa región. Probetas normalizadas de un ensayo de tracción: (a) cilíndrica (b) plana.

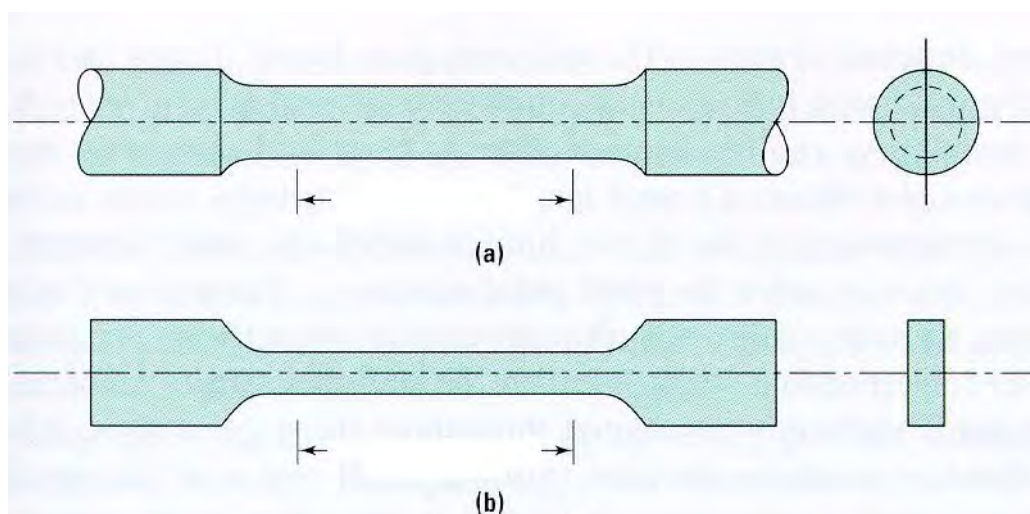


Figura 95 Probetas normalizadas de un ensayo de tracción de sección: (a) cilíndrica (b) plana [33].



Las mediciones de deformación son efectuadas normalmente mediante un extensómetro, aunque las galgas extensiométricas también son frecuentemente utilizadas en especímenes pequeños o cuando se desee obtener el coeficiente de Poisson. A partir de las curvas obtenidas en el ensayo de tracción se pueden determinar varias características de los materiales elásticos:

- Módulo de elasticidad o módulo de Young ( $E$ ), resultado de dividir la tensión entre la deformación unitaria, en el interior de la región elástica en un diagrama tensión-deformación.
- Límite elástico ( $\sigma_Y$ ), también conocido como tensión de fluencia o tensión de plastificación. Corresponde al valor de tensión  $\sigma_0$  ,bajo el cual, la deformación es elástica. Si la sollicitación mecánica continúa una vez alcanzado este valor, la relación entre  $\sigma$  y  $\varepsilon$  deja, en general, de ser lineal. El límite elástico es el valor de la tensión a la que se produce un alargamiento definido (usualmente 0,2%).
- Límite de proporcionalidad ( $\sigma_P$ ), tensión a partir de la cual deja de cumplirse la relación de proporcionalidad entre la tensión y la deformación y por tanto, se deja de cumplir la ley de Hooke.
- Tensión de rotura, ( $\sigma_{max}$  ), también conocida como resistencia mecánica o tensión última. Corresponde al valor máximo de tensión alcanzado en la curva de tensión ingenieril.
- Alargamiento de rotura, incremento de longitud que ha experimentado la probeta durante el ensayo de tracción. Se mide entre dos puntos cuya posición está normalizada y se expresa en porcentaje (%).
- Coeficiente de Poisson ( $\nu$ ), cuantifica la relación entre el alargamiento longitudinal y el acortamiento transversal en dirección de aplicación de la carga.

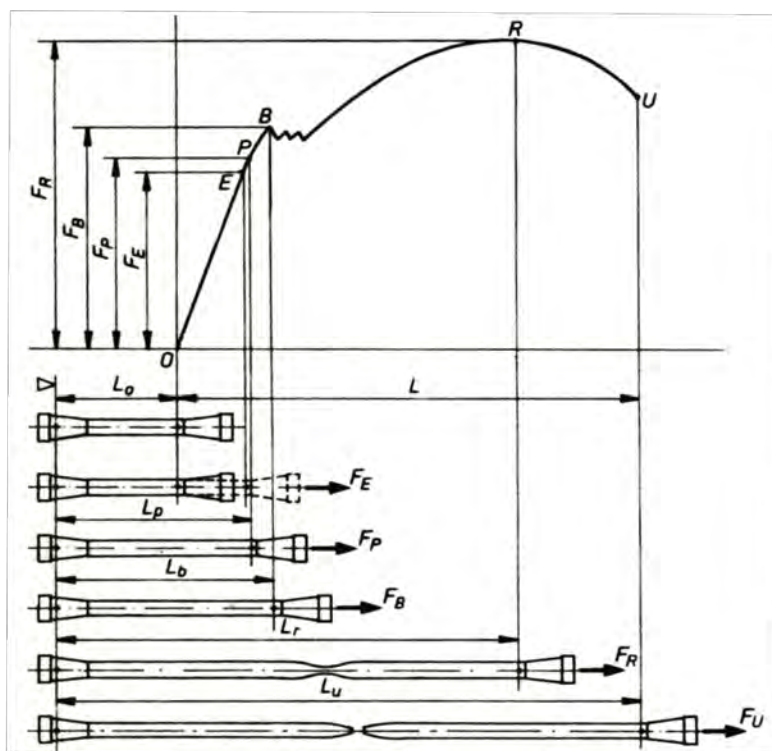


Figura 96 Curva fuerza –elongación de una probeta durante un ensayo de tracción [94]

El ensayo de tracción uniaxial se lleva a cabo siguiendo el estándar (ASTM D638). El ensayo consiste en colocar la probeta en la máquina de ensayos universal y, mediante la aplicación de una sollicitación mecánica, alargarla hasta que fracture. Durante el proceso, la elongación de la galga extensiométrica se registra en función de la fuerza aplicada. Las mediciones de elongación sirven para calcular la deformación ingenieril,  $\varepsilon$ , mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}$$

donde  $\Delta L$  es el alargamiento que experimenta la longitud calibrada (distancia central entre flechas en la Figura 1),  $L_0$  es la longitud inicial de la longitud calibrada. La medición de la fuerza se emplea para obtener la tensión ingenieril ( $\sigma$ ) usando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F_n}{A}$$

donde  $F$  es la fuerza de tracción y  $A$  es la sección nominal de la probeta. La máquina realiza estos cálculos conforme aumenta la fuerza, lo que permite graficar los puntos en una curva de tensión-deformación.

A partir de las curvas tensión deformación obtenidas en el ensayo de tracción se puede observar que un material presenta dos zonas en cuanto a su comportamiento a tracción.

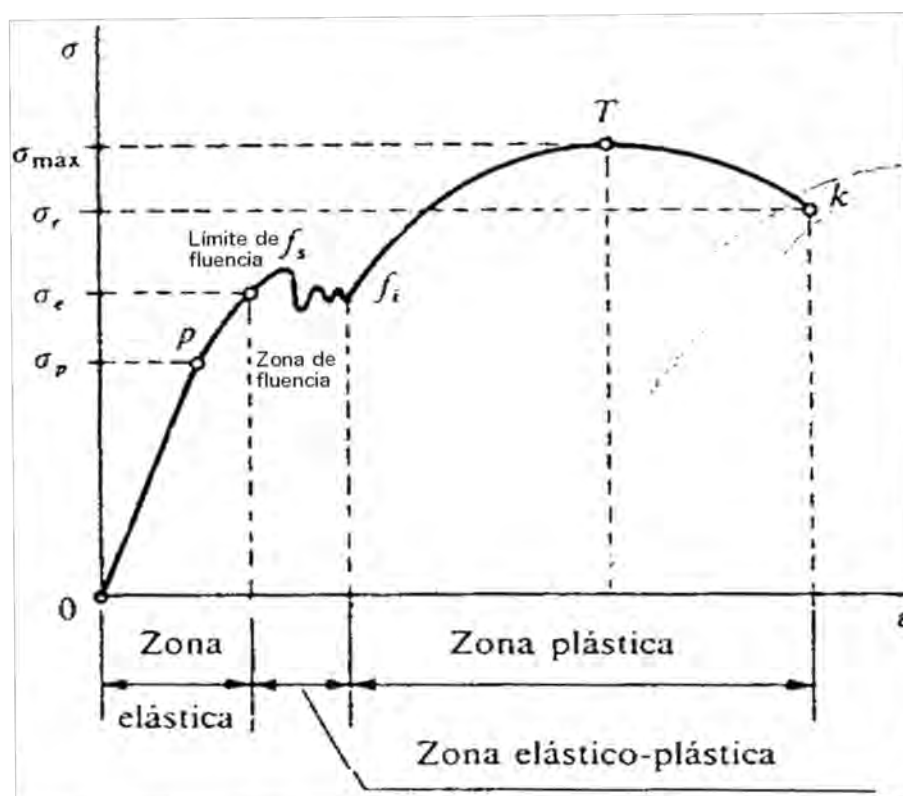


Figura 97 Curva tensión-deformación obtenida a partir de un ensayo de tracción simple [94]

1. Región de deformación elástica, zona elástica ( $0-f_s$ ). La deformación desaparece si cesa la sollicitación mecánica y el sólido recupera su geometría inicial. En la mayoría de los materiales hay una relación de proporcionalidad entre la tensión y la deformación aunque en otros materiales esta región es no lineal.
2. Región de deformación elastoplástica y plástica ( $f_s - k$ ). La deformación no desaparece si desaparece la sollicitación mecánica y el sólido no recupera su geometría original. Hay deformación elástica y plástica aunque la plástica crece con mayor rapidez. En la mayoría de los materiales, la relación entre  $\sigma$  y  $\varepsilon$  no es lineal. Si la curva  $\sigma-\varepsilon$  es creciente, se dice que el material endurece por deformación. Si la curva  $\sigma-\varepsilon$  es decreciente, se dice que el material sufre endurecimiento por deformación.

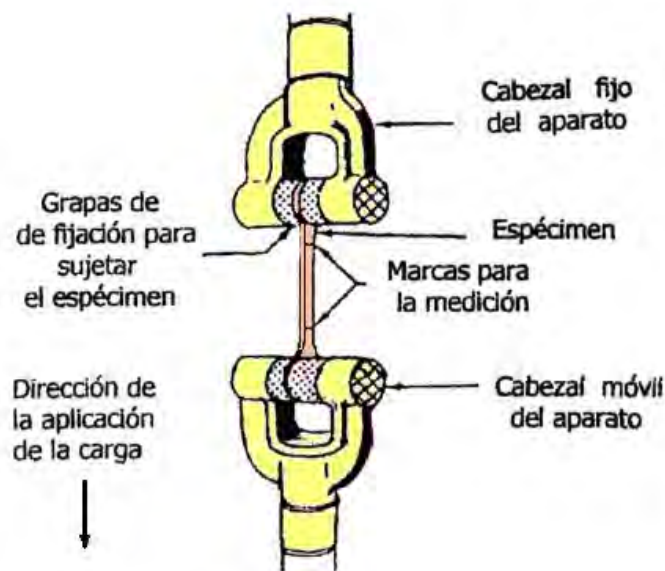


Figura 98 Dispositivo para ensayo de tracción uniaxial [94].

Uno de los principales problemas del ensayo de tracción es el alto coste de preparación de las probetas a ensayar. Otra desventaja de este ensayo es que se requiere un óptimo alineamiento de la dirección de la carga y el eje de la probeta, ya que cualquier desalineamiento introduciría tensiones de flexión proporcionando un valor erróneo de la tensión de tracción.

## 4.2 ENSAYO DE COMPRESIÓN UNIAXIAL

El ensayo de compresión es un ensayo que se realiza para determinar la resistencia de un material ante un esfuerzo de compresión. Es el ensayo más importante a realizar con hormigón por ser este esfuerzo como generalmente se les hace trabajar aunque puede realizarse sobre cualquier material. El ensayo de compresión es menos habitual que el ensayo de tracción y se emplea principalmente para determinar el comportamiento de un material bajo grandes deformaciones permanentes y en materiales que presentan comportamiento frágil a tracción.

El ensayo se realiza preparando varias probetas normalizadas que se someten a compresión en una máquina universal. La máquina de ensayos utilizada para este ensayo es una máquina universal similar a una prensa hidráulica o mecánica que deba permitir la aplicación de carga de manera continua y progresiva.

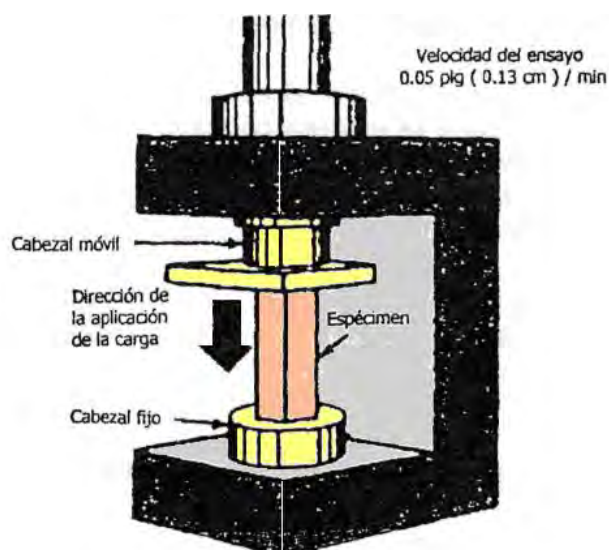


Figura 99 Dispositivo para un ensayo de tracción [94]

Se aplica la carga a la velocidad que especifica la norma correspondiente (ASTM D695) y se registra el valor de la fuerza  $F$  en el que se produce la rotura. Entonces, la resistencia a compresión vendrá dada por la expresión:

$$\sigma_c = \frac{F}{A}$$

Donde  $A$  es el área de la sección de la probeta donde se aplica la carga.

### 4.3 ENSAYO DE FLEXIÓN EN TRES PUNTOS

El comportamiento tensodeformacional de materiales frágiles no se describe a partir del ensayo de tracción por dos motivos. En primer lugar, es difícil preparar y ensayar probetas de tracción con la geometría requerida y en segundo lugar, existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos a partir de ensayos conducidos bajo cargas de tracción y compresión. Como consecuencia, frecuentemente se emplea el ensayo de flexión, en el cual una probeta de sección rectangular o circular es flexionada usando tres o cuatro puntos de carga. El ensayo de flexión en tres puntos es adecuado para materiales cerámicos, vidrios y polímeros.

La ventaja que ofrece la prueba de flexión es la facilidad de preparación del espécimen de ensayo aunque los resultados del ensayo obtenidos son sensibles a la geometría del espécimen y carga así como a la velocidad de deformación.

La prueba de flexión en polímeros es una prueba cuasiestática que determina el módulo de flexión ( $E_f$ ), la resistencia de flexión ( $\sigma_f$ ) y la deformación por flexión ( $\epsilon_f$ ) en una muestra polimérica. El esquema de aplicación del ensayo de flexión de tres puntos se ilustra en la Figura 100 [145].

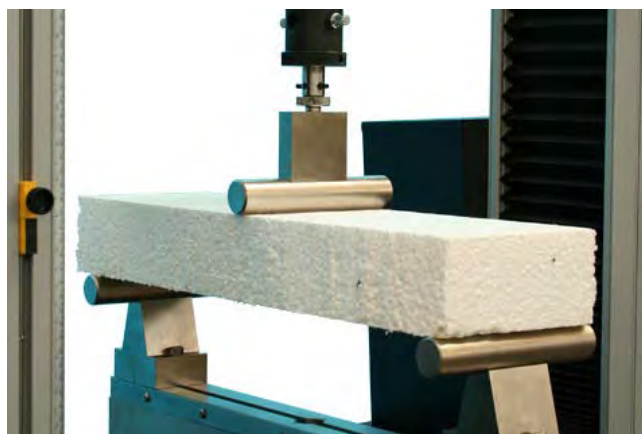


Figura 100 Máquina universal Instron para el ensayo de flexión en tres puntos.

Las secciones perpendiculares al eje longitudinal permanecen perpendiculares y planas cuando la viga se somete al ensayo de flexión. Los planos AC y BD pueden rotar uno con respecto al otro pero permanecen perpendiculares al eje longitudinal curvo. La deformación unitaria longitudinal  $\epsilon_x$  varía linealmente con la profundidad de la viga desde un extremo negativo en CD hasta un valor positivo máximo en AB como se indica en la Figura 101

Las fibras EF, para las cuales la deformación unitaria es nula, están situadas sobre la superficie neutra de la viga. Los únicos esfuerzos producidos por los momentos flectores  $M_z$  que actúan en el plano  $xy$  son los esfuerzos normales  $\sigma_x$ . Debido al efecto Poisson, las deformaciones unitarias en las direcciones  $y$  y  $z$  son:

$$\varepsilon_y = \varepsilon_z = -\frac{\nu\sigma_x}{E} \quad (92)$$

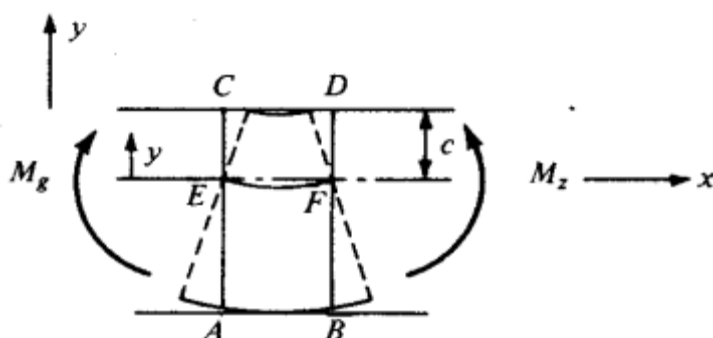


Figura 101 Deformación unitaria de una rebanada de viga sometida a flexión.

Debido al efecto Poisson, la superficie neutra se curva en dos direcciones aunque se supone curva únicamente en el plano  $xy$  y plana en dirección  $z$ . El material de la viga se comporta linealmente y los esfuerzos son directamente proporcionales a las deformaciones unitarias de acuerdo a la Ley de Hooke. Esto implica que las tensiones varían linealmente con el espesor de la viga como se indica en la figura 3.

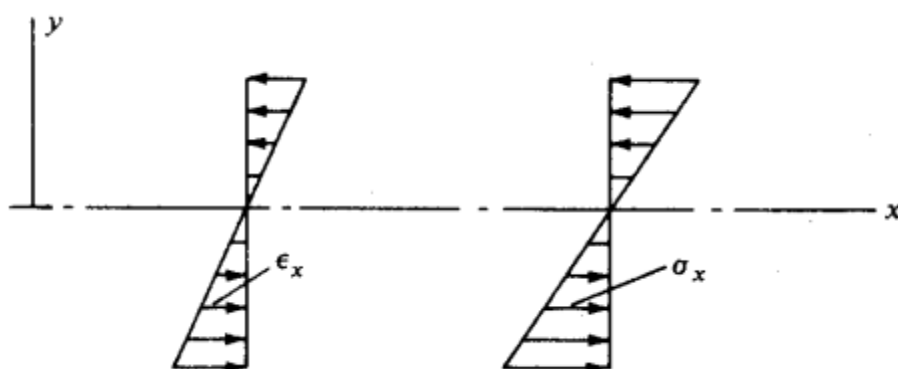


Figura 102 Flexión pura de vigas

El módulo de elasticidad se calcula a partir de la fórmula:

$$E = \frac{PL^3}{48If} \quad (93)$$

donde:

$P$  = Carga aplicada

$f$  = Flecha

$I$  = Momento de inercia

$L$  = Distancia entre centros de apoyo

La tensión máxima o tensión de rotura en este ensayo de flexión se denomina módulo de rotura o resistencia a la flexión. La tensión de rotura se calcula a partir del espesor de la probeta, momento de flexión y momento de inercia de la sección.

$$\sigma_{max} = \frac{Mc}{I} \quad (94)$$

Donde:

$M$  = Momento flector máximo en el ensayo de flexión en tres puntos.

$c$  = Distancia desde la fibra neutra a las fibras extremas.

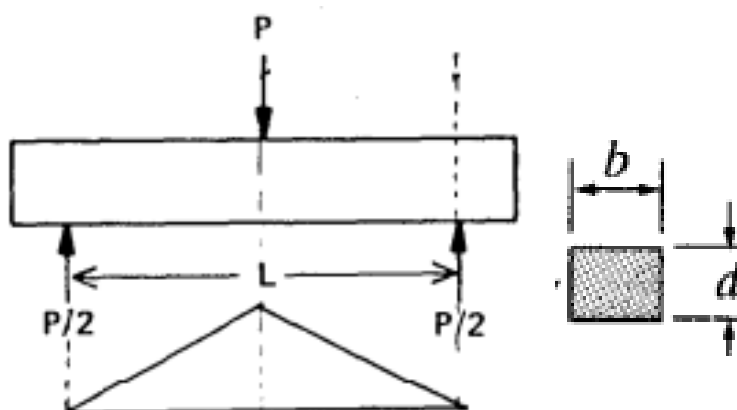


Figura 103 Diagrama de momento flector de la viga durante el ensayo de flexión.

Para una viga de sección rectangular de altura  $d$  y anchura  $b$ , longitud  $L$  y carga aplicada  $F$  el momento flector máximo en la sección central, la distancia entre la fibra neutra y las fibras extremas y el momento de inercia de la sección de momento flector máximo son:

$$M_{x=L/2} = \frac{FL}{4} \quad c = \frac{d}{2} \quad I = \frac{bd^3}{12} \quad (95)$$

Sustituyendo en la ecuación de  $\sigma_{max}$  obtenemos la tensión máxima de la viga en el ensayo de flexión en tres puntos:

$$\sigma_{max} = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (96)$$

La norma ASTM D790 para el cálculo de las propiedades de flexión de termoplásticos reforzados y sin reforzar establece que, para un ensayo de flexión en tres puntos con un material con geometría de viga que se comporta como un sólido lineal isotrópico, donde  $b$  y  $d$  son el ancho y el espesor,  $L$  la distancia entre apoyos y  $m$  la pendiente de la recta tangente a la porción lineal de la curva fuerza, desplazamiento, el módulo de elasticidad en flexión es:

$$E_B = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (97)$$

La norma ASTM D790D muestra el procedimiento para obtener la resistencia del material a flexión. La norma establece que cuando un material elástico homogéneo es ensayado a flexión como una viga apoyada entre dos puntos y cargada en su punto medio, la tensión máxima se alcanza en la sección central de la viga. Esta tensión puede calcularse para cualquier punto de la curva fuerza/desplazamiento a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (98)$$

Siendo  $\sigma_f$  la tensión de las fibras exteriores en la sección central,  $P$  la carga en cualquier punto de la curva fuerza/desplazamiento,  $L$  la distancia entre apoyos y  $b$  y  $d$  el ancho y espesor respectivamente.

Para especímenes con un ratio distancia entre apoyos-espesor (span-to-depth) mayor que 16:1, la norma ASTM D790D recomienda para obtener la tensión en las fibras externas de la sección central de espécimen la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \left( \frac{3PL}{2bd^2} \right) \left[ 1 + 6 \left( \frac{D}{L} \right)^2 - 4 \left( \frac{d}{L} \right) \left( \frac{D}{L} \right) \right] \quad (99)$$

donde  $D$  representa la deflexión en la sección central del espécimen.



## CAPÍTULO 5. ENSAYOS DE IMPACTO

Las principales causas de fragilidad en los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra se deben a:

- Estado triaxial de tensiones.
- Altas velocidades de deformación.
- Bajas temperaturas.

Los ensayos de impacto se emplean para medir la capacidad de un espécimen para soportar aplicaciones súbitas de carga (resistencia al impacto). En una gran mayoría de casos, una elevada resistencia frente a impacto es un requisito indispensable y la tenacidad a la rotura, en ocasiones es el factor decisivo en la elección de un material. Generalmente se define la resistencia frente a impacto como la energía absorbida por unidad de área de la sección de fractura.

La importancia de los ensayos de impacto reside en que muchos polímeros muestran roturas dúctiles y tenaces al ser ensayados en tracción a velocidades de deformación moderadas mientras que cuando la velocidad de deformación es elevada sufren rotura frágil bajo cargas de impacto. La rotura frágil, que es acompañada de una absorción de energía relativamente baja, es un modo de fallo que los diseñadores estructurales tratan de evitar.

A lo largo de los últimos años se han implementado varias técnicas para obtener mediciones de las propiedades mecánicas de impacto en los materiales compuestos reforzados a altas velocidades de deformación. Sin embargo, la resistencia frente a impacto no es una propiedad fundamental del material ya que depende de la geometría del espécimen y del método de ensayo empleado, por lo que los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de ensayo de impacto son difíciles de correlacionar. El principal motivo de los problemas de interpretación y correlación de las medidas de resistencia frente a impacto se deben a que la energía medida es un término compuesto y las posibles variaciones en la geometría del espécimen y máquinas de ensayo pueden alterar los diferentes términos de esta.

A pesar de estos problemas, los ensayos de impacto tienen la ventaja de que pueden ser llevados a cabo con una gran rapidez y proporcionan medios sencillos de observar el fenómeno de fractura que no puede ser observado mediante otros medios. Los ensayos de impacto proporcionan una importante información para clasificar materiales según su tenacidad a la rotura.

Los ensayos dinámicos son más complejos de efectuar que los ensayos estáticos. Algunas dificultades asociadas a este tipo de ensayos son: necesidad de tener en cuenta efectos inerciales en el estudio, mayor complejidad mecánica de los dispositivos, mayores niveles de ruido en la señal registrada, dificultad para interpretar los datos y ausencia de normativa.

## 5.1 ENSAYOS DE TORRE DE CAÍDA DE PESO.

Los ensayos de Charpy e Izod son útiles para estudios comparativos de diferentes materiales y son adecuados para estudiar el comportamiento frente a impacto de los polímeros isotrópicos. Sin embargo, en compuestos en los que la fractura es un fenómeno mucho más complejo y el modo de fallo y la energía absorbida dependen de más variables como la orientación de las fibras, los ensayos de impacto convencionales no son suficientes para proporcionar todos los datos significativos. Esto ha derivado en el desarrollo de otros sistemas para ensayar el impacto [3].

El ensayo de impacto en torre de caída de peso usa la caída libre de un objeto de peso conocido para proporcionar la energía suficiente para romper un espécimen. La energía cinética del peso de caída se ajusta variando la altura de caída. La energía absorbida por el espécimen se obtiene a partir de la siguiente expresión [62]:

$$U_t = \frac{W}{2g}(u_1^2 - u_2^2)$$

donde  $W$  es la altura del impactador,  $u_1$  es la velocidad del impactador inmediatamente antes del impacto ( $=\sqrt{2gH}$ ),  $u_2$  es la velocidad del impactador inmediatamente después del impacto,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $H$  es la altura de caída.

La velocidad de deformación típica del ensayo de torre de caída de peso se sitúa en el rango entre  $10$  y  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La masa se acelera por acción de la gravedad. Si el percutor está instrumentado, el desplazamiento se puede obtener por integración de fuerza de contacto.

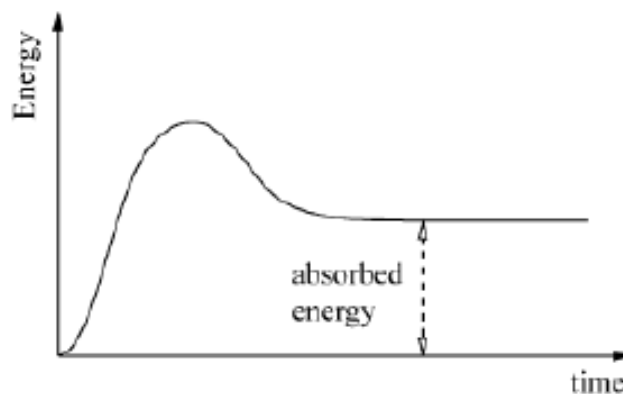


Figura 104 Curva energía-tiempo obtenida tras un ensayo de torre de caída de peso.

En la torre de caída de peso, la medida de la fuerza la realiza el percutor instrumentado, el cual registra la señal de la fuerza en función del tiempo. La medida del desplazamiento se efectúa con extensómetros (LVDT u ópticos) y se efectúa por integración del registro fuerza-tiempo.

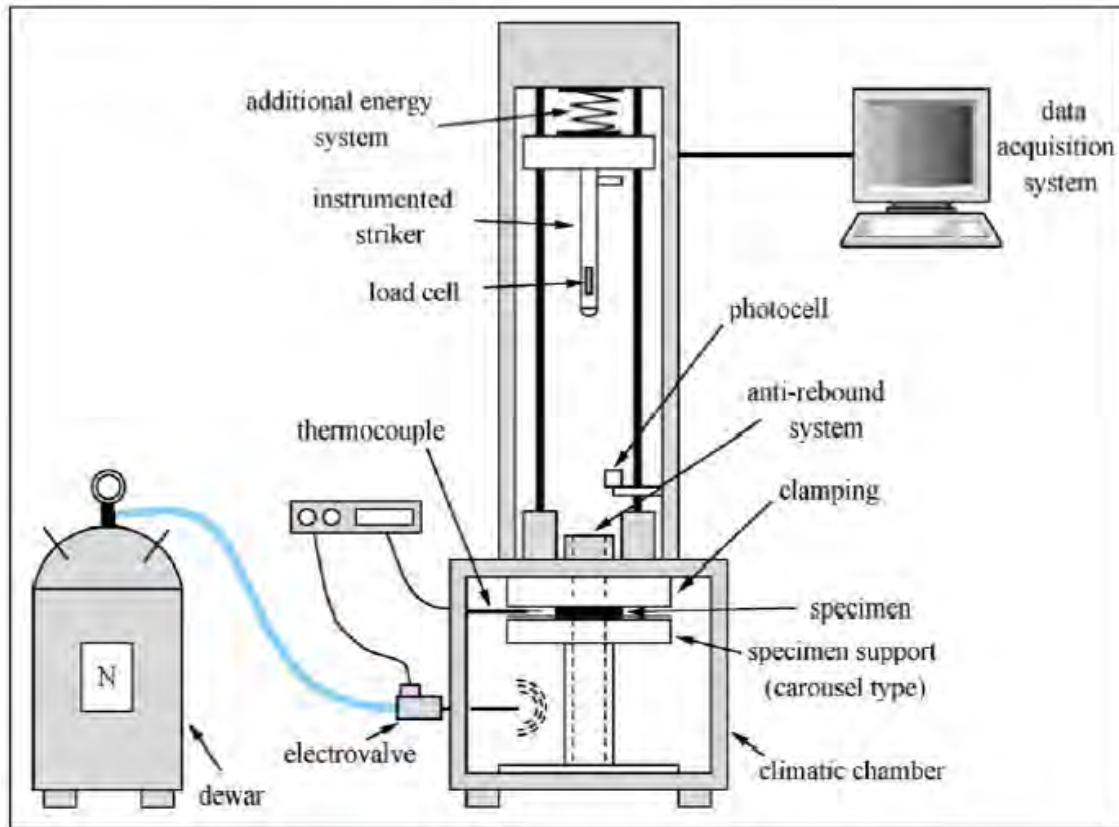


Figura 105 Esquema de una torre de caída de peso para la medición de la resistencia frente a impacto

En el ensayo de torre de caída de peso se obtienen: registro de curvas fuerza-tiempo y desplazamiento-tiempo, resistencia dinámica en flexión, energía absorbida hasta rotura y extensión del área dañada en caso de materiales compuestos.

## 5.2 ENSAYO DE RESISTENCIA RESIDUAL (ENSAYO CAI)

Los laminados de fibra de carbono/epoxy son ampliamente empleados en la industria aeronáutica y aeroespacial debido a sus excelentes propiedades específicas (i.e. por unidad de peso). Este tipo de componentes puede sufrir daño durante su proceso de fabricación, ensamblaje, mantenimiento o servicio, causado por diferentes tipos de impacto, de los cuales el impacto de baja energía es considerado el más peligroso debido a que puede no ser detectado en una inspección visual rutinaria de la superficie impactada del componente. Un impacto de baja energía no produce, generalmente, la rotura del laminado. El material todavía retiene la capacidad cierto nivel de carga, a pesar de haber sufrido un cierto daño, se interno o superficial. La capacidad de carga de una estructura dañada a causa de un fenómeno de impacto es evaluada en términos de su resistencia residual.

La resistencia residual de tracción posterior al impacto, así como el crecimiento del daño conforme aumenta la velocidad de impacto se muestra esquemáticamente en la Figura 106. Para pequeñas velocidades de impacto no se observa una degradación de la resistencia (región I). Al aparecer el daño, la resistencia residual se reduce conforme aumenta la velocidad de impacto (región II) hasta que se alcanza un mínimo justo antes de la perforación completa (región III). Velocidades de impacto superiores producen perforación completa y el diámetro del agujero se vuelve independiente de la velocidad de impacto (región IV). La resistencia residual en esta región permanece constante y es equivalente a la resistencia a tracción del mismo material con un agujero del mismo diámetro que el proyectil. Husman et al. propusieron la siguiente expresión entre la resistencia residual de tracción en la región II y la energía cinética del proyectil:

$$\sigma_R = \sigma_U \sqrt{\frac{U_S - kU_{KE}}{U_S}}$$

siendo  $\sigma_R$  la resistencia residual de tracción posterior al impacto,  $\sigma_U$  la tensión de rotura del material sin dañar,  $U_S$  el área bajo la curva tensión-deformación para el material sin dañar,  $U_{KE}$  la energía cinética del proyectil por unidad de espesor del material impactado y  $k$  una constante que depende de las condiciones de contorno del material durante el impacto.

La energía de impacto que causa daño visible en el componente está muy por encima de la energía que afecta las propiedades mecánicas. La delaminación es probablemente el mayor problema dada la reducción de propiedades mecánicas y dificultad de su detección visual. La mayor reducción se produce en la resistencia a compresión (Figura 107), que puede llegar a ser hasta el 40-60% respecto al elemento estructural sin daños. Esto demuestra la importancia de la tolerancia frente al daño en el diseño de componentes aeronáuticos y aeroespaciales fabricados a partir de materiales compuestos laminados.

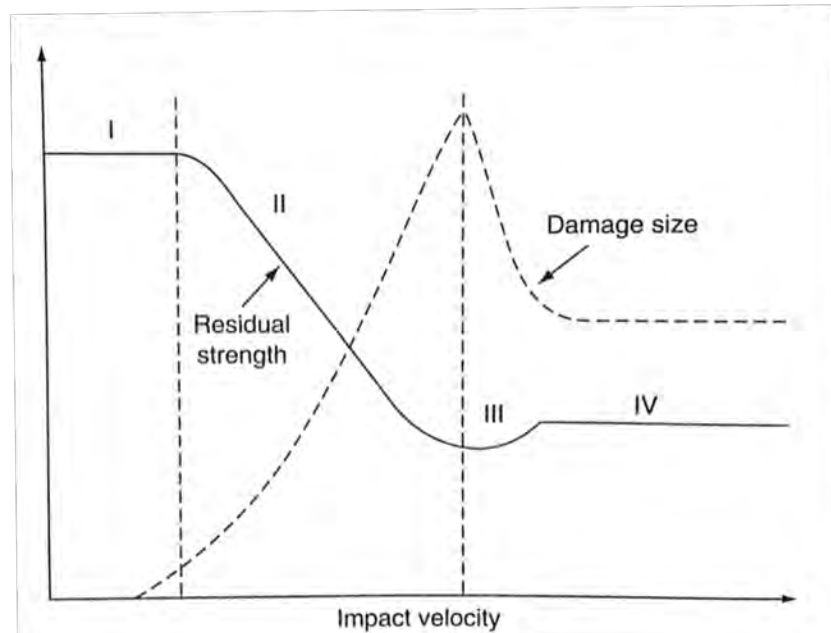


Figura 106 Representación esquemática de la resistencia estática residual en compuestos laminados impactados [77].

La capacidad de resistencia de un material dañado puede medirse ensayando bajo cualquier estado de carga: tracción, compresión, flexión o fatiga. La tolerancia al daño de los materiales laminados se estudia mediante la determinación del efecto de diferentes energías de impacto en la resistencia residual siendo el ensayo CAI (Compression After Impact) el método experimental más empleado en componentes dañados por impactos de baja energía.

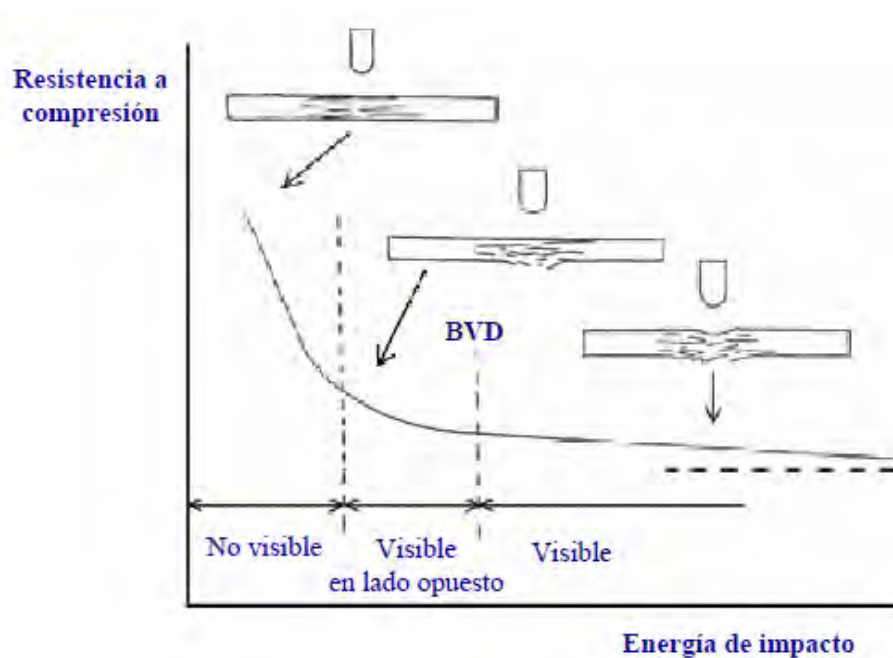


Figura 107 Resistencia a compresión en función de la energía de impacto

El procedimiento de realización del ensayo CAI tiene dos etapas: en la primera, la muestra es sometida a un impacto transversal de baja energía que genera un cierto grado de daño en el interior del laminado; posteriormente, el espécimen dañado es ensayado en compresión plana para determinar su resistencia residual. El ensayo CAI debe ser llevado a cabo en un aparato que evite el colapso global de los especímenes dañados, de tal forma que la fractura suceda a la par que el proceso de delaminación avanza con el colapso local de los sublaminados producidos por impacto. La resistencia residual en compuestos dañados por impacto puede ser mejorada reduciendo la delaminación inducida por el impacto. Una manera de alcanzar esto es incrementando la tenacidad a la fractura interlaminar del compuesto. La Figura 108 muestra que la resistencia de compresión posterior al impacto de compuestos laminados reforzados con fibra de carbono aumenta considerablemente cuando la tenacidad de rotura interlaminar es incrementada de 200 a 500 J/m<sup>2</sup>. Sin embargo, por encima de 1000 J/m<sup>2</sup>, la resistencia de compresión residual es casi independiente de la tenacidad de rotura interlaminar. En este caso, se obtuvieron mayores tenacidades de rotura interlaminar cambiando la matriz de epoxy estándar a matriz termoplástica.

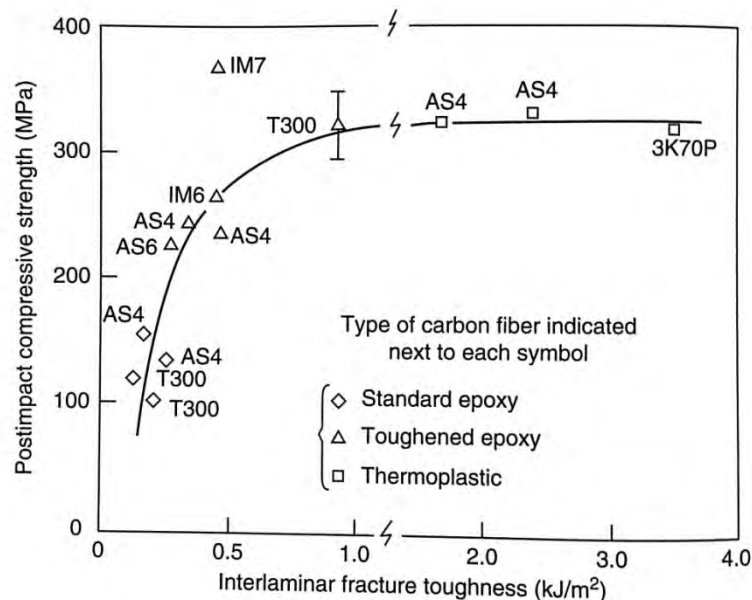


Figura 108 Resistencia residual de compresión posterior al impacto de compuestos laminados reforzados con fibra de carbono como función de su tenacidad a la rotura interlaminar (energía de impacto=6,7/mm)[77].

Algunas organizaciones y empresas han publicado recomendaciones para el ensayo CAI (NASA, Boeing, SACMA, CRAG) pero no hay un estándar universal que establezca la geometría de los especímenes y las variables de ensayo. La mayoría de ensayos para generar el daño a los laminados se realiza mediante una torre de caída de peso que reproduzca el impacto de una gran masa a una velocidad baja. Las grandes compañías aeronáuticas (NASA, Boeing) utilizan especímenes de gran espesor (>3mm) con los bordes superiores e inferiores encastrados y los laterales apoyados para evitar el colapso global del espécimen. El principal problema está asociado a que en la mayoría de aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, los laminados usados en componentes estructurales son finos (1.5, 2 mm) como los tanques criogénicos de H<sub>2</sub> de vehículos lanzadores reutilizables y álabes de fan de un turborreactor. Esto significa que

los datos obtenidos en los ensayos mencionados anteriormente son inaplicables a los componentes estructurales debido a que el modo de daño depende en parte del espesor del componente.

Para evitar los problemas anteriores se han desarrollado placas anti colapso (antibuckling plates) que no evitan el colapso local generado por el impacto. S. Sánchez et al. [146] desarrollaron un aparato para los ensayos CAI para laminados finos que permite evitar los problemas mencionados anteriormente.

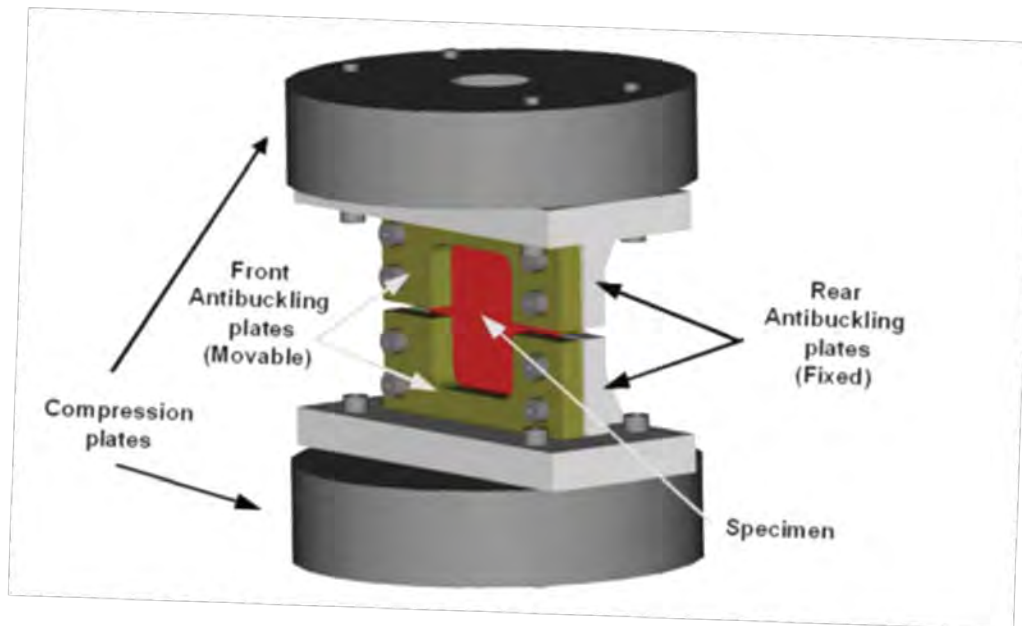


Figura 109 Nueva configuración de ensayo CAI desarrollada por Sánchez-Sáez et al. [143]

## CAPÍTULO 6. ENSAYOS EXPERIMENTALES REALIZADOS

En este capítulo se expone toda la información relativa a los ensayos que se han llevado a cabo para la realización de este trabajo. Se comenzará con la descripción de los equipos utilizados en los ensayos estáticos y de impacto y materiales y geometrías de las probetas ensayadas. A continuación se describen los procedimientos experimentales seguidos.

### 6.1 ENSAYOS ESTÁTICOS DE TRACCIÓN Y COMPRESIÓN REALIZADOS

En esta sección se describen los procedimientos experimentales desarrollados así como la descripción de los equipos y geometría de las probetas empleadas en los ensayos estáticos efectuados sobre el PEEK y el PEEK-SCF para su caracterización mecánica. Estos ensayos estáticos han consistido en pruebas de tracción, compresión y flexión en tres puntos sobre ambos materiales.

#### 6.1.1 Materiales considerados

Se han empleado probetas de dimensiones  $130 \times 18.5 \text{ mm}^2$  y 3.2 mm de espesor correspondientes a PEEK 450G sin refuerzo y con refuerzo de fibra corta (30%), fabricadas mediante moldeo por inyección por la empresa LATI. El refuerzo corresponde a fibra de carbono de poliácronitrilo (PAN) con una longitud de 6 mm y un diámetro de  $7.5 \mu\text{m}$ . La densidad del PEEK sin reforzar es  $\rho = 1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  y la del PEEK reforzado con fibra corta de carbono  $\rho = 1410 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Las principales propiedades mecánicas y térmicas del PEEK sin reforzar se recogen en la Tabla 23 [112]. Las principales propiedades mecánicas del PEEK reforzado con fibra corta de carbono se muestran en la Tabla 24 [150]. El PEEK y su compuesto reforzado con fibra corta de carbono han sido caracterizados en ensayos de tracción y compresión a diferentes velocidades de deformación. La geometría y dimensiones del espécimen para los ensayos de tracción y compresión se muestran en la Figura 110.

Tabla 23 Propiedades mecánicas y térmicas del PEEK

Mechanical properties		Thermal properties	
Elastic modulus (GPa)	3.6	Thermal conductivity (W/m K)	0.29
Poisson's ratio	0.38	Specific heat (J/kg K)	2180
Density ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1300	Glass transition temperature (K)	416
Yield stress (MPa)	107	Melt transition temperature (K)	616

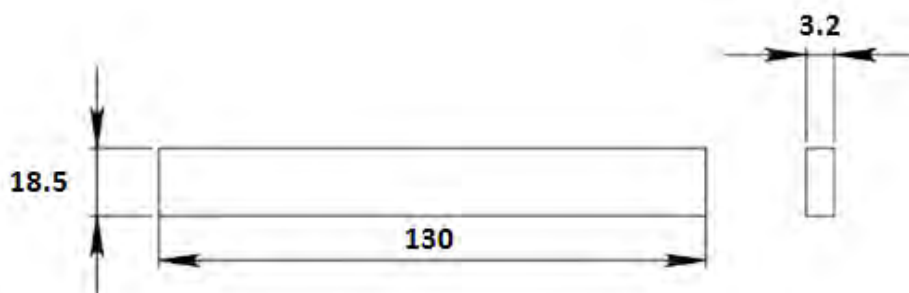


Figura 110 Geometría y dimensiones de los especímenes para ensayos estáticos de tracción y compresión.



Tabla 24 Propiedades mecánicas del PEEK reforzado con fibra corta de carbono.

	Carbon fiber volume fraction			
	40 %	30 %	20 %	10 %
Strength (MPa)				
Tension	239.3	220.8	190.4	161.2
Compression	271.7	246.2	219.4	202.4
Flexure	318.6	301.4	280.1	260.4
Shear	119.7	109.9	98.4	84.7
Modulus (GPa)				
Tension	31.1	23.2	16.2	9.8
Compression	52.0	43.5	34.1	21.8
Flexure	22.8	16.6	10.8	6.2
Shear	6.3	5.7	4.3	3.3
Elongation at Break (%)	1.3	1.8	2.1	2.3
Poisson's Ratio				
Tension	0.37	0.38	0.382	0.39
Compression	0.372	0.387	0.385	0.396

### 6.1.2 Dispositivo de ensayo experimental

Se realizaron ensayos estáticos de tracción y compresión a baja velocidad de deformación en una máquina servohidráulica convencional modelo Instron 8516 (Figura 111) con capacidad de aplicación de carga de hasta 100kN, desplazamiento de 150 mm y calibración de clase 05. Las velocidades de desplazamiento del cabezal fueron 1mm/min y 1mm/s para los ensayos de tracción y 1mm/min para el ensayo de compresión.

Las probetas fueron comprimidas a una presión de 20 bar entre las mordazas pulidas de acero templado para minimizar la fricción durante los ensayos de tracción y compresión. Se ha observado que en todas las velocidades de deformación ensayadas, la deformación verdadera de rotura fue siempre inferior a 0.6.

También cabe destacar que en los ensayos de tracción, después de la región de carga elástica, se produce una caída de la tensión en la curva debido a la formación de la estricción. Una vez alcanzado el punto de estricción, la probeta deja de tener un estado tensional uniaxial y los datos generados son inválidos excepto para verificar predicciones de un modelo de simulación tridimensional. En el ensayo de tracción, a valores de deformación inferiores al punto de estricción, la tensión verdadera y la tensión ingenieril son esencialmente idénticas. Para obtener datos precisión en la zona uniaxial de la curva se utilizó un extensómetro Instron 2620 y unas galgas extensiométricas HBM de 350 ohmios.

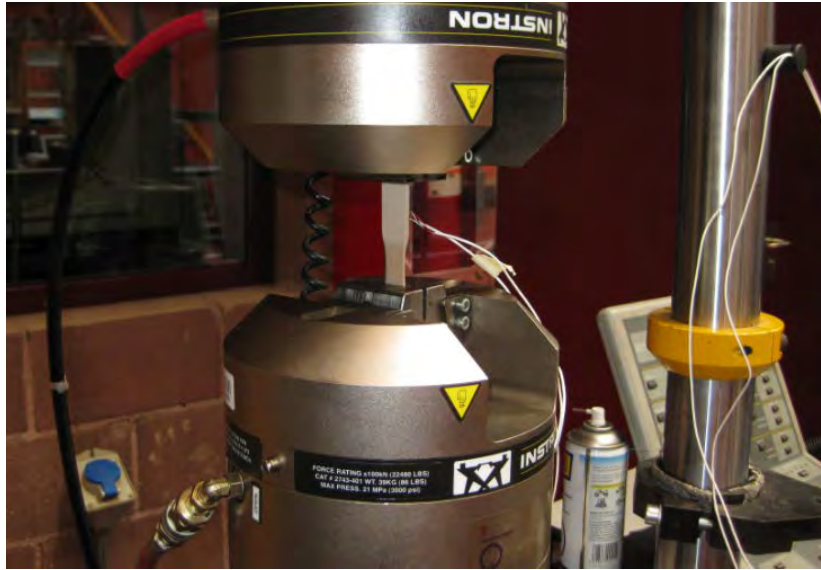


Figura 111 Máquina de ensayos universal Instron 8516

Dada la naturaleza dúctil del PEEK en compresión, las probetas fueron elongadas hasta grandes deformaciones. Por esta razón, todas las deformaciones de estos ensayos hacen referencia a deformaciones verdaderas (deformaciones logarítmicas). Una velocidad de deformación constante fue mantenida para todos los ensayos de tracción y deformación. La tensión verdadera fue calculada asumiendo la hipótesis de volumen constante.

Los cálculos para la obtención de las curvas tensión/deformación a partir de las medidas obtenidas en el ensayo de carga/desplazamiento fueron efectuadas siguiendo las normas ASTM-D638 y ASTM-D695 que describen la metodología para ensayos de tracción y compresión respectivamente.

La deformación real se define a partir de la siguiente expresión:

$$\varepsilon_T = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} \quad (100)$$

Siendo  $dL$  el incremento de elongación cuando la distancia entre las marcas de referencia es  $L_0$ ,  $L_0$  la distancia inicial entre las marcas de referencia en la probeta y  $L$  la distancia a cualquier intervalo de tiempo.

Para el caso donde el volumen del espécimen no cambie durante la realización del ensayo, son válidas las siguientes expresiones:

$$\sigma_T = \sigma(1 + \varepsilon) = \sigma L/L_0$$

$$A = A_0/(1 + \varepsilon)$$

siendo  $\sigma_T$  la tensión verdadera,  $\varepsilon$  la deformación,  $A$  la sección transversal a cualquier intervalo de tiempo y  $A_0$  la sección transversal inicial de la probeta. Además:

$$\sigma = W/A_0$$

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 = (L - L_0)/L_0$$

siendo  $\sigma$  la tensión y  $W$  la carga aplicada sobre la probeta.

La velocidad de deformación se obtuvo a partir de la siguiente fórmula:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t} = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta t} = \frac{(L - L_0)}{L_0 \cdot \Delta t} \quad (101)$$

## 6.2 ENSAYOS DE IMPACTO DE ALTA VELOCIDAD REALIZADOS

Para evaluar las propiedades frente a impacto del PEEK reforzado con fibra corta de carbono y considerar su aplicación en componentes estructurales de la industria aeronáutica, industrial y biomédica que pueden estar sometidos a cargas impulsivas, se han llevado a cabo diferentes ensayos balísticos. Estos han consistido en la realización de pruebas de impacto en las que se ha evaluado la respuesta del material compuesto de matriz termoplástica en una instalación experimental de cañón de gas. De esta forma, la resistencia frente a impacto del compuesto se ha cuantificado a través de la cantidad de energía absorbida durante el ensayo y se ha comparado con la obtenida para el PEEK y en una aleación de titanio comúnmente empleada en aplicaciones biomédicas. De esta forma se ha podido estudiar cómo afecta la adición de fibras de carbono a la matriz de PEEK en su respuesta frente a impacto a alta velocidad.

### 6.2.1 Materiales considerados

Se han empleados placas de dimensiones 100x100 mm<sup>2</sup> y 3 mm de espesor, correspondientes a PEEK sin refuerzo y con refuerzo de fibra corta (30%), fabricadas mediante moldeo por inyección por la empresa LATI . El refuerzo corresponde a fibra de carbono de poliacrilonitrilo (PAN) con una longitud de 6 mm y un diámetro de 7,5µm. Adicionalmente y para las mismas condiciones impacto se han ensayado placas de dimensiones 100x100 mm<sup>2</sup> y 1 mm de espesor correspondientes a la aleación de titanio Ti6Al4V, de forma que el peso por unidad de superficie de los diferentes materiales ha sido equivalente. La Tabla 25 resume las propiedades mecánicas de los materiales considerados.

**Tabla 25 Propiedades mecánicas de los materiales considerados y velocidad límite de perforación obtenida en el ensayo.**

Material	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	E [GPa]	$\sigma_y$ (Mpa)	$v_{lp}$ (m/s)
Matriz PEEK	1300	3,6	107	265
PEEK-SCF	1390	21,5	225	177
Ti4Al6	4428	109,8	1098	232

### 6.2.2 Dispositivo de ensayo experimental

Se ha estudiado el comportamiento mecánico del poliéter-éter-cetona (PEEK) reforzado con fibra corta de carbono (30%) bajo cargas de impacto y se ha comparado con el comportamiento del PEEK sin reforzar y la aleación de titanio Ti6Al4V. Para calcular la energía cinética absorbida en el proceso de impacto en este trabajo se han efectuado pruebas de perforación en placas de PEEK reforzado con fibra corta de carbono con esferas de acero como penetradores rígidos.

Los ensayos balísticos se han realizado en una instalación experimental de lanzador neumático que posee el Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras de la Universidad Carlos III de Madrid. Los ensayos de impacto se han llevado a cabo en un lanzador neumático capaz de impulsar proyectiles rígidos esféricos de diámetro 7,25 mm y masa 1,3 g. Las velocidades de impacto de los ensayos han alcanzado los valores desde 150 m/s hasta 450 m/s. Para llevar a cabo la medida de la velocidad residual, a partir de la cual se puede calcular la energía de impacto absorbida por cada material, se ha empleado una cámara fotográfica de alta velocidad Photron Ultima APX-RS. Dado que el tiempo de exposición de cada ensayo es muy corto, 10  $\mu$ s, se ha utilizado un sistema de iluminación de 1200 WHMI. La frecuencia de adquisición de imágenes del ensayo ha sido de 36000 imágenes por segundo. Debido a las condiciones de contorno empleadas para evitar el deslizamiento y asegurar un encastramiento óptimo de las muestras, el tamaño de la parte activa de la placa se redujo a 100x100 mm<sup>2</sup>, Figura 112.

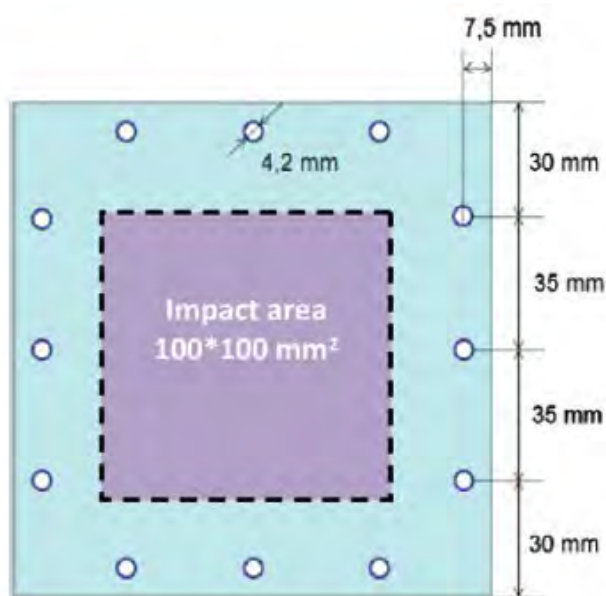


Figura 112 Geometría de la placa y condiciones de contorno empleadas en los ensayos de impacto.

### 6.2.3 Energía de impacto

Los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta de carbono son elementos con un elevado potencial para aplicaciones industriales y aeronáuticas debido a sus excelentes propiedades específicas. Al igual que otros materiales compuestos, en el diseño de este tipo de materiales debe tenerse en cuenta que pueden exponerse durante su montaje, mantenimiento o vida en servicio a impactos de alta o baja velocidad, siendo mucho más frecuentes estos últimos. Debido a que el fenómeno de impacto es uno de los principales factores que limitan el uso de los materiales compuestos se hace necesario estudiar su comportamiento frente a este tipo de solicitaciones.

Los impactos de baja velocidad son considerados peligrosos en los materiales compuestos debido a que el daño que pueden producir sobre el material pase desapercibido en una inspección visual del componente.

Respecto a aplicaciones biomédicas, la fractura de cadera por caída accidental es una de las principales causas de morbilidad en población adulta. En este sentido, los trabajos de diferentes autores [147] han determinado la energía de rotura asociada a este tipo de impactos cuantificándola en un valor de referencia de 42 J. En el presente trabajo se ha considerado el intervalo de energía de impacto desde 21 J hasta 131 J, que incluye el valor de referencia considerado y valores superiores que podrían producir la rotura de la prótesis, así como impactos de diferentes objetos en componentes estructurales aeronáuticos

## 6.3 ENSAYOS DE IMPACTO DE BAJA VELOCIDAD REALIZADOS

Actualmente, uno de los campos que menos se comprende de los materiales compuestos son los modos de fallo que se inducen al ser sometidos bajo cargas de impacto a baja velocidad, además de los modos de iniciación y propagación de los daños.

Para evaluar las propiedades frente a impacto a baja velocidad del PEEK y del PEEK-SCF y estudiar cómo afecta la adición de fibras de carbono a la matriz de PEEK en su respuesta frente a impacto a baja velocidad se han llevado a cabo diferentes ensayos de baja velocidad en torre de caída de peso.

### 6.3.1 Dispositivo de ensayo experimental

Para la realización de ensayos de baja velocidad y así evaluar la respuesta de los materiales a velocidades de deformación intermedias entre los ensayos estáticos y los ensayos balísticos de alta velocidad se empleó la torre de caída CEAST Fractovis modelo 6785. La Figura 113 muestra la torre de caída de peso utilizada en los ensayos.

El percutor de la torre de caída posee una geometría de punta semiesférica de 22 mm de diámetro y 3,6 kg de masa. La cabeza del percutor alberga toda la instrumentación, la cual está formada por un sensor interior que transmite una deformación elástica que es transformada

en una señal eléctrica. Esta señal es entonces obtenida, amplificada y procesada por el sistema de adquisición DAS-4000. El sistema de adquisición de datos almacena los datos que se generan durante el ensayo. Estos datos son enviados al software D4EXTWIN instalado en un PC adjunto a la torre, el cual permite el procesamiento de los datos.



**Figura 113 Torre de caída de peso CEA Fractovis 6785 empleada en los ensayos de impacto de baja velocidad (izquierda) y dispositivo durante ensayo de impacto con cámara de alta velocidad y focos de iluminación (derecha).**

Para llevar a cabo la medida de la velocidad residual, a partir de la cual se puede calcular la energía de impacto absorbida por cada material, se ha empleado una cámara fotográfica de alta velocidad Photron Ultima APX-RS. Dado que el tiempo de exposición de cada ensayo es muy corto, 10  $\mu$ s, se ha utilizado un sistema de iluminación de 1200 WHMI.

Las dimensiones de la torre permiten una altura de caída libre máxima de 1 m permitiendo alcanzar velocidades de impacto de hasta 4.4 m/s. Esta velocidad puede ser aumentada hasta 20 m/s a mediante un sistema que incrementa la energía potencial del conjunto percutor hasta 1320 J. Este sistema se encuentra localizado en la parte superior de la cámara y consiste en muelles cuya deflexión puede ser controlada.

La geometría de las placas de PEEK y PEEK reforzado con fibra corta es idéntica a la de impacto de alta velocidad (Figura 114). El número total de ensayos realizados en la torre de caída de peso fue de cinco, en un rango de energías de impacto entre 11.25 y 265 J. A partir de estos ensayos se determinó la energía absorbida, la extensión del daño y el desplazamiento máximo de las placas en función de la carga.

Se ha seleccionado una frecuencia de adquisición de datos igual a la del sistema de adquisición de la torre de caída de peso para poder sincronizar ambas señales.

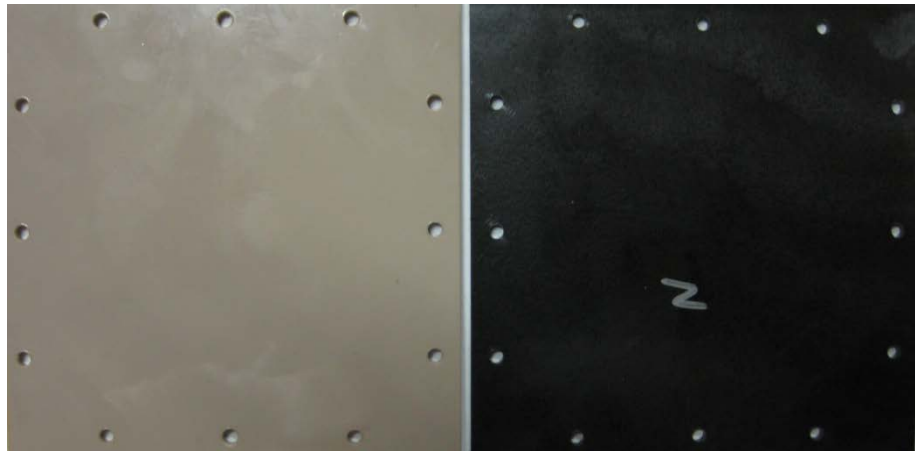


Figura 114 Geometría de las placas de PEEK (izquierda) y PEEK reforzado con fibra corta de carbono (derecha) empleadas en los ensayos en torre de caída de peso.

### 6.3.2 Tratamiento de datos generados en el ensayo

Durante el ensayo de impacto de baja velocidad en torre de caída de peso se genera un registro fuerza que el percutor ejerce sobre la probeta en cada instante de tiempo durante el periodo de contacto entre el percutor y la probeta. La señal obtenida de fuerza presenta una serie de oscilaciones que pueden ser debidas a vibraciones de la probeta y del percutor durante el ensayo. Del registro obtenido por el sistema de adquisición de datos se puede obtener una gráfica como la Figura 115 [148].

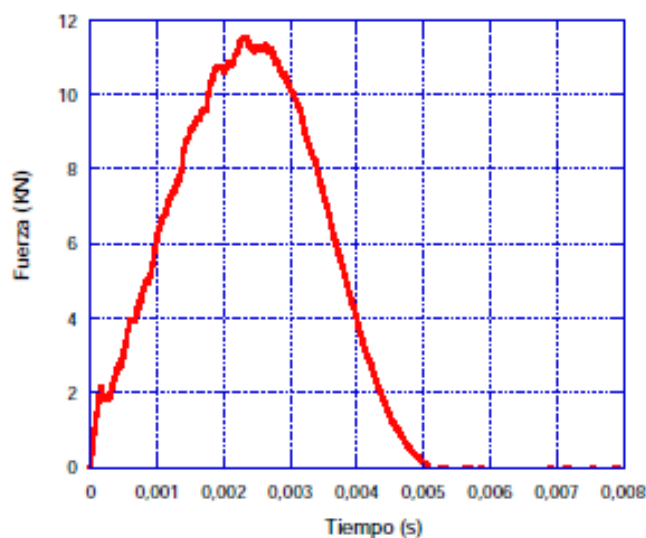


Figura 115 Registro de fuerza frente a tiempo de un ensayo realizado sobre una estructura tipo sándwich de vidrio/poliéster/PVC a una velocidad de impacto de 4m/s

La fuerza de contacto  $F(t)$  es obtenida gracias a una célula de carga montada en la cabeza del percutor. A partir de la señal fuerza-tiempo puede obtenerse la aceleración del percutor con la siguiente ecuación:

$$a(t) = \frac{F(t)}{m} - g \quad (102)$$

siendo  $F(t)$  la fuerza registrada por el percutor (N),  $m$  la masa del percutor (3,817kg),  $g$  la aceleración de la gravedad ( $9.81 \text{ m/s}^2$ ) y  $a(t)$  la aceleración del percutor en cada instante de tiempo.

A partir de esta ecuación se puede obtener una representación de la aceleración del conjunto del percutor en función del tiempo.

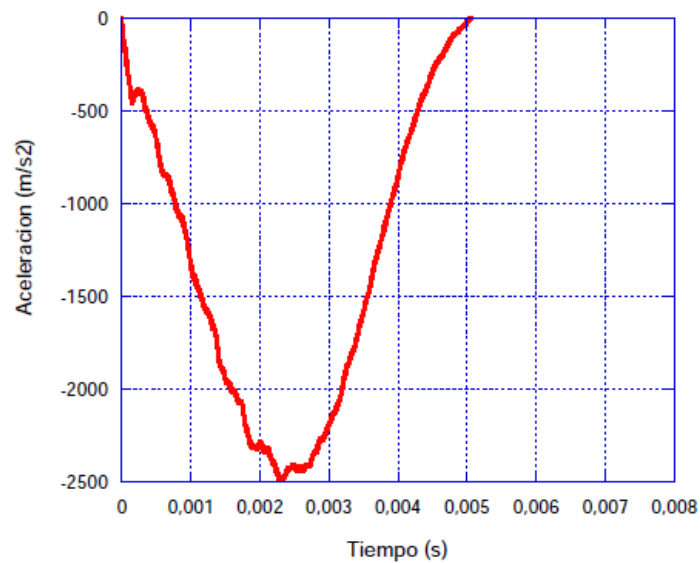


Figura 116 Registro de aceleración frente al tiempo que alcanza el percutor para un impacto de baja velocidad sobre una estructura sándwich de fibra de vidrio y PVC. [148].

A partir de integrar la aceleración se puede obtener la velocidad del percutor en cada instante de tiempo.

$$v(t) = v_0 - \int_0^t a(t) dt \quad (103)$$

$$v(t) = v_0 - \int_0^t \left( \frac{F(t)}{m} - g \right) dt \quad (104)$$

Siendo  $F(t)$  la fuerza en cada instante de tiempo y  $v_0$  la velocidad en el instante en el comienza el contacto entre percutor y probeta.

A partir del valor de la velocidad es posible obtener una representación de la velocidad del percutor en función del tiempo:



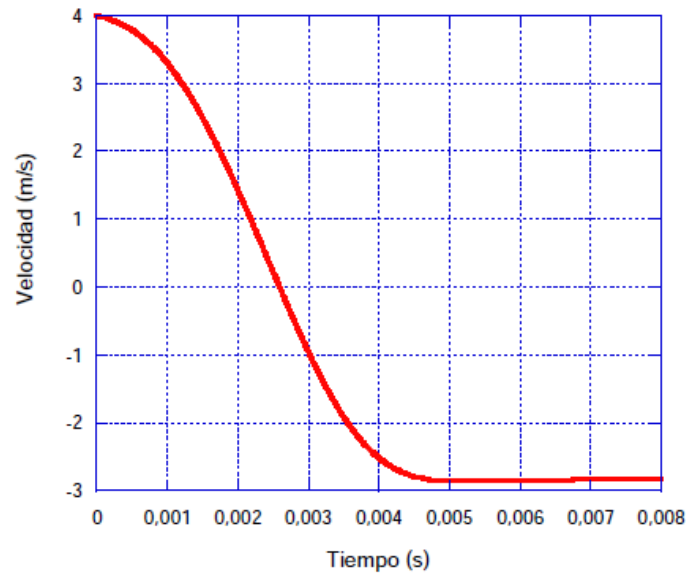


Figura 117 Registro de velocidad frente a tiempo para un impacto de baja velocidad sobre una estructura sándwich de fibra de vidrio y PVC [148].

Para calcular el desplazamiento que experimenta el percutor durante el impacto se debe integrar la expresión de la velocidad  $v(t)$  en cada instante de tiempo asumiendo que se mantiene el contacto entre probeta y percutor. También se asume que no existe deformación en el percutor.

$$x(t) = x_0 + \int_0^t \left[ v_0 - \int_0^t a(t) dt \right] dt \quad (105)$$

Donde  $x(t)$  es la posición de la probeta en cada instante de tiempo y el desplazamiento inicial de la probeta,  $x_0$ , se considera cero.

Un ejemplo del resultado obtenido puede apreciarse en la siguiente figura.

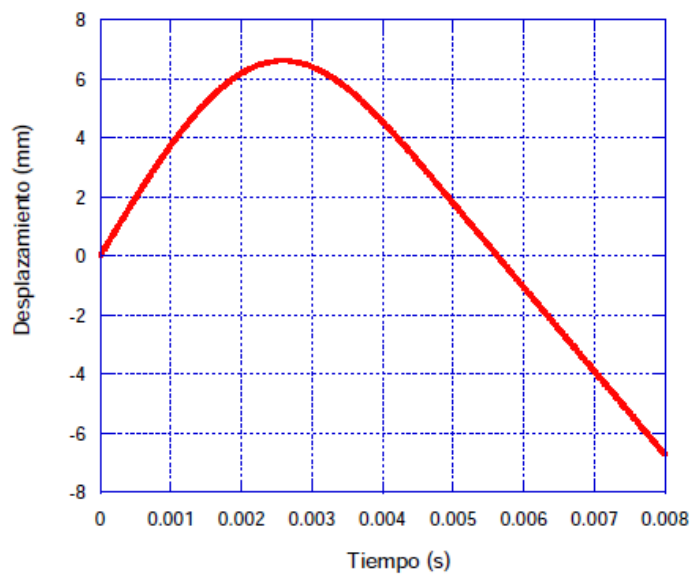


Figura 118 Registro de la posición del percutor en función del tiempo para un impacto de baja velocidad sobre un estructura de fibra de vidrio y PVC [148].

En la Figura 118 se ha representado el desplazamiento del percutor en función del tiempo se pueden observar cuatro zonas en la curva.

- La primera zona de la curva se corresponde con el incremento de desplazamiento del percutor.
- La segunda zona representa el máximo desplazamiento del percutor
- La tercera zona es la región donde se produce la recuperación del percutor
- La cuarta zona de la curva muestra desplazamientos negativos que se corresponden con el rebote del percutor.

La energía instantánea se corresponde con el área bajo la curva fuerza-desplazamiento entre el instante inicial y final del ensayo.

$$E(t) = \int_0^t F(t) \left[ v_0 - \int_0^t a(t) dt \right] dt \quad (106)$$

El parámetro obtenido es la energía absorbida por la probeta hasta la rotura, parámetro fundamental para resistir los impactos de baja velocidad.

En la siguiente curva se representa la energía absorbida por la probeta, siendo este valor la energía residual tras cesar la carga.

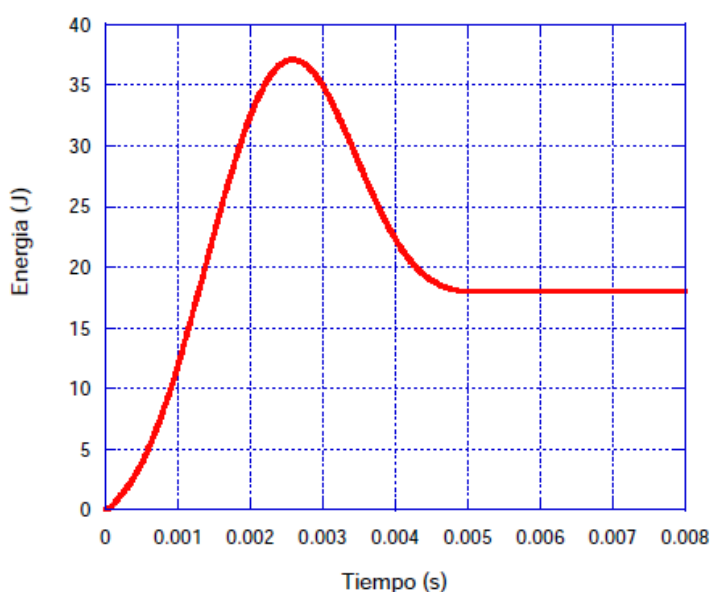


Figura 119 Registro de energía frente a tiempo para un impacto de baja velocidad sobre una estructura de fibra de vidrio y PVC [148].

La gráfica mostrada en la Figura 119 corresponde a un ensayo típico en el que la probeta es impactada pero no perforada. Se observa que el valor de la energía es incrementado hasta llegar el valor máximo de energía de impacto. A partir de ese valor máximo, la energía disminuye hasta estabilizarse en el valor de la energía absorbida por el material. En el caso de no producirse ningún daño en la placa, la curva de la energía absorbida alcanzaría el valor cero.

En el caso de rotura de la placa, la curva seguiría una línea horizontal la cual representa que toda la energía ha sido absorbida en el proceso de deformación y rotura del material.

## 6.4 ENSAYOS DE FLEXIÓN EN TRES PUNTOS REALIZADOS

Se han empleado probetas de dimensiones  $130 \times 18.5 \text{ mm}^2$  y 3.2 mm de espesor correspondientes a PEEK 450G sin refuerzo y con refuerzo de fibra corta (30%), fabricadas mediante moldeo por inyección por la empresa LATI. El refuerzo corresponde a fibra de carbono de poliacrilonitrilo (PAN) con una longitud de 6 mm y un diámetro de  $7,5 \mu\text{m}$ . La densidad del PEEK sin reforzar es  $\rho = 1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  y la del PEEK reforzado con fibra corta de carbono  $\rho = 1410 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

El PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono han sido caracterizados en ensayos de flexión en tres puntos. Se han ensayado 3 muestras de PEEK y 3 muestras de PEEK-SCF a una velocidad de desplazamiento de 5 mm/min. Los especímenes de flexión de 130 mm x 18.5 mm x 3.2 mm se ajustan a la norma ASTM D790 [149] que normaliza las probetas de materiales plásticos reforzados para ensayos de flexión en tres y cuatro puntos. La geometría y dimensiones del espécimen para el ensayo de flexión se muestran en la Figura 120.

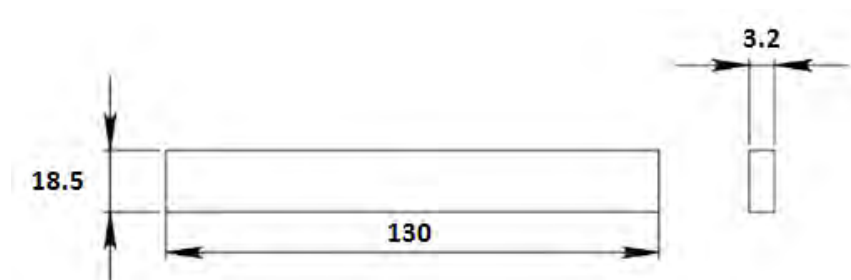


Figura 120 Geometría y dimensiones de los especímenes para el ensayo de flexión en tres puntos

Los ensayos de flexión en tres puntos se han realizado con una relación de distancia entre apoyos y espesor (span-to-thickness ratio,  $s/t$ ) de 32:1 (acorde a la norma ASTM D790, método de ensayo I [115]). La longitud entre los cilindros de apoyo ha sido 102.4 mm acorde a la norma. Para prevenir un exceso de indentación o rotura bajo el cabezal de carga, el radio de las superficies cilíndricas de apoyo y cabezal elegido ha sido de 10 mm. Las probetas han sido ensayadas a temperatura ambiente en una máquina universal Instron modelo 8516 con una velocidad de desplazamiento del cabezal de 5 mm/min y una frecuencia de adquisición de datos de 10 Hz tanto para la máquina como para el sensor. La medida de la deflexión en función de la carga aplicada ha sido recogida durante todo el ensayo hasta la rotura, como resultado del daño interno de los especímenes.

## CAPÍTULO 7. ANALISIS DE RESULTADOS

A partir de los valores obtenidos en los distintos ensayos se han procesado y graficado las diferentes variables para realizar el análisis de comportamiento estático y frente a impacto del PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono. Los resultados se muestran en el presente capítulo.

### 7.1 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES ESTÁTICOS

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en los ensayos estáticos de tracción y compresión uniaxial junto con los de flexión en tres puntos para el PEEK y el PEEK-SCF, así como una comparación de los resultados experimentales obtenidos en el ensayo de tracción y los calculados a partir de los modelos teóricos de modulo y resistencia de compuestos reforzados con fibra corta.

#### 7.1.1 Resultados de los ensayos estáticos de tracción y compresión uniaxial

Figura 121 muestra la respuesta tensodeformacional del PEEK sin reforzar y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono (30%) obtenido en el ensayo de tracción uniaxial a una velocidad de desplazamiento de 1mm/min y a temperatura ambiente.

El PEEK sin reforzar muestra una tendencia lineal-elástica a bajas deformaciones seguida de un comportamiento no-lineal antes de alcanzar el límite de elasticidad; una vez superado el límite, la tensión del PEEK cae a un valor que se mantiene constante hasta que se produce la rotura del material. La evolución de la tensión del PEEK observada durante los experimentos es básicamente la reportada en polímeros dúctiles semicristalinos con comportamiento viscoplástico. El habitual proceso de endurecimiento por deformación posterior a la estricción no ha sido observado en los ensayos ya que la fractura sucede a bajas deformaciones debido a la elevada cristalinidad de la matriz. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 27. Adicionalmente, la curva de PEEK sin refuerzo muestra un ligero ablandamiento por deformación una vez superada la estricción. Este punto de estricción también representa el punto en el que el material abandona el estado tensional uniaxial.

Observando la curva tensión deformación del PEEK reforzado con fibra corta de carbono se cumple la tendencia general al reforzar una matriz polimérica con fibras: la curva tensión-deformación se vuelve más elevada y corta conforme se incrementa el volumen de las fibras en la matriz. Esto implica que tanto la rigidez como la resistencia del material son aumentadas con respecto al PEEK, a expensas de la ductilidad.

La adición de fibras a la matriz de PEEK provoca un aumento considerable el módulo de elasticidad a tracción (PEEK sin reforzar 3.5 GPa, PEEK reforzado 24 GPa) así como la resistencia a tracción del compuesto con respecto a la matriz sin reforzar. (PEEK sin reforzar 95 MPa, PEEK reforzado 214 MPa). La deformación de rotura disminuye drásticamente cuando las fibras son incorporadas a la matriz así como la tenacidad.

A partir de la forma de las curvas tensión deformación obtenidas experimentalmente en el ensayo de tracción para el PEEK y el PEEK-SCF se puede hacer una predicción del comportamiento frente a impacto debido a que la tenacidad, propiedad que cuantifica la energía absorbida por un material hasta su rotura, corresponde al área bajo la curva en un ensayo de tracción entre la deformación nula y la deformación correspondiente al límite de rotura.

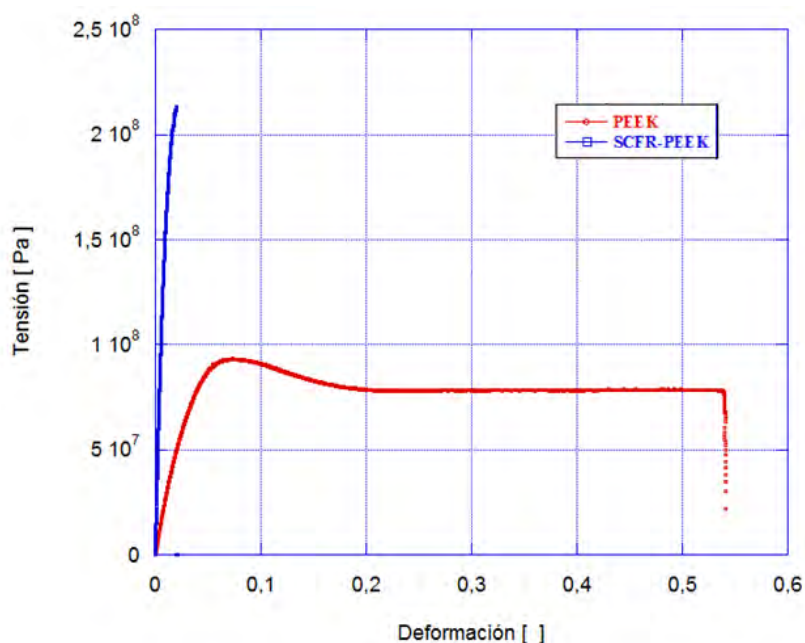


Figura 121 Comportamiento tensodeformacional del PEEK y el PEEK-SCF en un ensayo de tracción uniaxial a una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min.

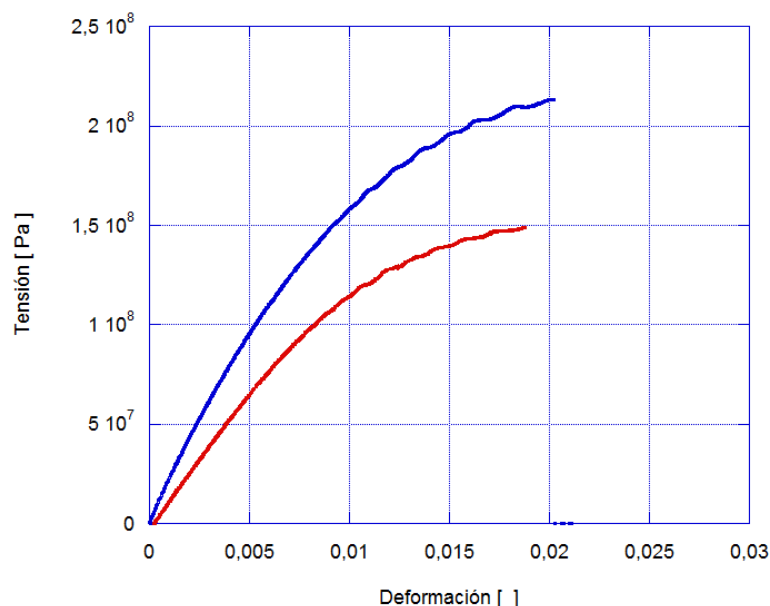


Figura 122 Comportamiento tensodeformacional del PEEK-SCF en función de la orientación de corte de las probetas con respecto a la dirección principal de moldeo: Longitudinal (Azul) y Transversal (Rojo).

El mayor área bajo la curva tensión-deformación del PEEK con respecto al PEEK-SCF es un indicador de que la matriz sin reforzar posee una mayor capacidad de absorción de energía

hasta la rotura que el compuesto reforzado. A partir de la observación de las curvas del PEEK y el PEEK-SCF en la Figura 122 se puede apreciar el carácter dúctil del PEEK ya que la fractura se produce a elevadas deformaciones ( $\sim 0.55$ ) mientras que el PEEK-SCF muestra un comportamiento completamente frágil con una deformación de rotura muy inferior (0.02) a la matriz de PEEK sin reforzar.

La orientación de las fibras cortas depende de las condiciones de procesado. En las operaciones de inyección en termoplásticos reforzados con fibra corta, las fibras muestran un orientación preferente en la dirección principal del flujo de moldeo. Esta orientación preferente de las fibras provoca un comportamiento global anisótropo ya que las propiedades mecánicas del compuesto varían según la dirección en la que sean medidas. Se han obtenido las propiedades mecánicas del PEEK reforzado con fibra corta de carbono en dirección paralela y transversal al flujo de moldeo y los resultados se muestran en la Figura 122.

Como puede apreciarse, la orientación longitudinal de las fibras con respecto a la dirección de moldeo incrementa el módulo de elasticidad y la resistencia de tracción con respecto al compuesto reforzado con fibras transversales a la dirección principal de moldeo.

El PEEK reforzado con fibra corta en dirección longitudinal a la dirección principal de moldeo posee una resistencia a tracción y módulo de elasticidad (214 MPa y 24 GPa respectivamente) mayores que el PEEK reforzado con fibra corta en dirección transversal a la dirección de moldeo (148 MPa y 12.6 GPa respectivamente). Las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta son relativamente elevadas si la tensión aplicada actúa en la dirección de las fibras; en otras direcciones, las fibras penalizan la resistencia. Esto es debido a que tensiones secundarias en la dirección transversal o tensiones imprevistas en una dirección débil pueden causar fácilmente rotura del material.

La deformación de rotura del PEEK-SCF transversal ( $\varepsilon_b=0.018$ ) es inferior a la deformación de rotura del PEEK-SCF longitudinal ( $\varepsilon_b=0.021$ ). Esto es debido a que la capacidad para soportar cargas del material es inferior en dirección transversal que en dirección longitudinal.

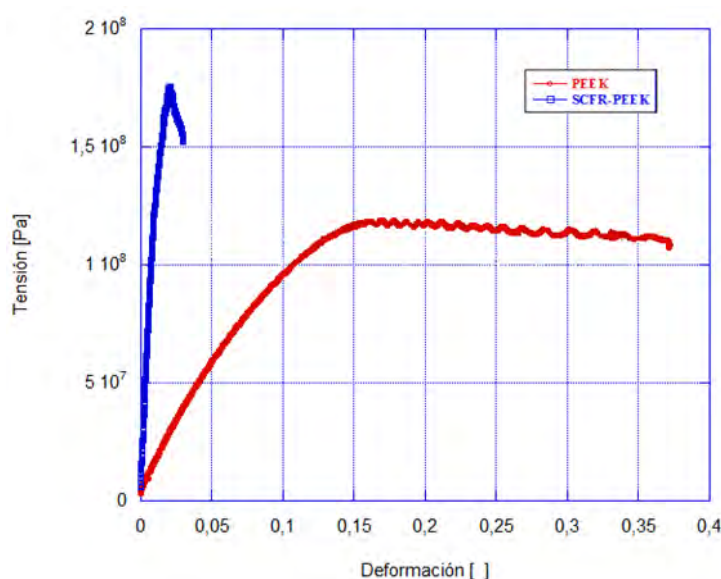


Figura 123 Comportamiento tensodeformacional del PEEK y el PEEK-SCF cortados en dirección transversal a la dirección principal de moldeo en un ensayo de compresión uniaxial a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min.

En general, la adición de fibras cortas introduce anisotropía al material, incrementando la resistencia de tracción así como el módulo de elasticidad y reduciendo drásticamente la elongación de rotura. El PEEK reforzado con fibra corta exhibe un comportamiento frágil debido a que la fractura está dominada por las fibras. Durante el moldeo por inyección, las fibras cortas en la piel (capas exteriores) se alinean en la dirección de moldeo mientras que en la región central las fibras están dispuestas transversalmente.

La respuesta tenso-deformacional del PEEK reforzado con fibra corta en dirección longitudinal y transversal a la dirección principal de moldeo se muestra en la Figura 122. En ella se puede apreciar el carácter anisotrópico del PEEK-SCF debido a las diferentes propiedades del material en función de la orientación de las fibras con respecto a la dirección principal de moldeo. La Figura 124 muestra las dos direcciones principales de una probeta de tracción de PEEK-SCF.

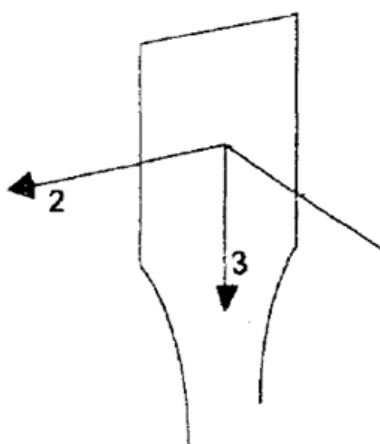


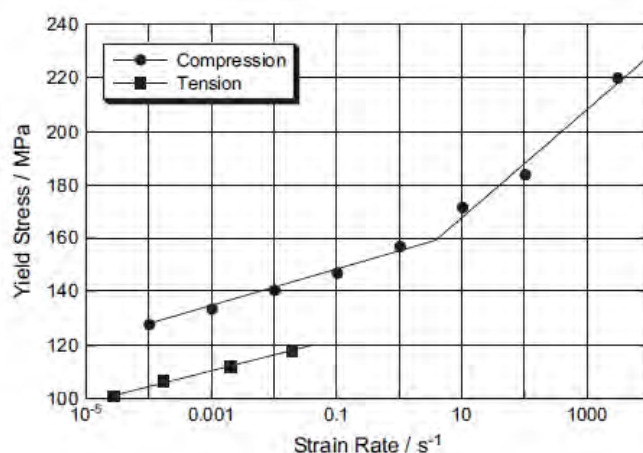
Figura 124 Direcciones del espécimen moldeado por inyección de PEEK-SCF

El módulo de Young y la resistencia a tracción de probetas de PEEK reforzado con fibra corta de carbono cortadas en dirección longitudinal a la dirección principal de moldeo (3) son superiores a los de las probetas cortadas en dirección transversal a la dirección principal de moldeo (2). Las principales propiedades mecánicas obtenidas experimentalmente del PEEK-SCF en dirección longitudinal y transversal se muestran en la Tabla 27, así como los resultados obtenidos por otros autores para el mismo material.

La Figura 123 muestra el comportamiento tensodeformacional del PEEK y el PEEK reforzado en un ensayo de compresión uniaxial efectuado a una velocidad de desplazamiento de cabezal de 1 mm/min ya temperatura ambiente. Como en el caso de tracción uniaxial, la adición de fibras cortas a la matriz de PEEK aumenta tanto la rigidez como la resistencia del material pero disminuye drásticamente la ductilidad y la tenacidad de rotura. La pérdida de ductilidad del PEEK-SCF ensayado a compresión se ve reflejada en un descenso de la deformación de rotura ( $\epsilon_b=0.03$ ) con respecto a la matriz de PEEK sin reforzar ( $\epsilon_b=0.38$ ).

Analizando las curvas de tracción y compresión, debe señalarse que el límite de elasticidad es inferior a tracción que a compresión. La Figura 125 muestra la variación del límite elástico del PEEK sin reforzar en función de la velocidad de deformación efectuada por Rae et al [110]. Los límites elásticos a compresión pueden ajustarse mediante una línea de doble pendiente

aunque también mediante una curva para el rango de velocidades de deformación estudiado por los autores. El límite elástico del PEEK obtenido en los ensayos cuasiestáticos realizados está de acuerdo a los valores citados en la literatura [110].



**Figura 125 Variación del límite elástico en función de la velocidad de deformación del PEEK en tracción y compresión [110].**

Las propiedades obtenidas para el PEEK y para el PEEK reforzado con fibra corta de carbono en los ensayos estáticos de tracción y compresión se resumen en las Tablas 26 y 27. En ellas se muestran además los valores obtenidos por otros autores para los mismos materiales. De ambas tablas se observa que los datos obtenidos en los ensayos se aproximan a los valores citados en la literatura de las propiedades mecánicas del PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono (30%).

**Tabla 26 Propiedades mecánicas del PEEK a tracción.**

Material	E [GPa]	$\sigma_y$ [MPa]	Densidad [kg m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon_b$ [%]
PEEK	3.5	95	1300	20
PEEK (Sarasua et al.)	3.1	91.4	1300	19.3
PEEK (Arias et al.)	3.6	107	1300	-

**Tabla 27 Propiedades mecánicas del PEEK SCF (30%) en dirección longitudinal y transversal**

	PEEK SCF (30%)		PEEK SCF (30%) (Yo-Lee et al.)
	Transversal	Longitudinal	Longitudinal
Resistencia [MPa]			
Tracción	148	214	220.8
Compresión	174	218	246.2
Módulo de elasticidad [GPa]			
Tracción	12.6	24	23.2
Compresión	15	44	43.5
Coefficiente de Poisson [ ]			
Tracción	0.38	0.38	0.380
Compresión	0.39	0.39	0.387
Elongación de rotura [%]	1.88	2.0	1.8



### 7.1.1.1 Aplicación de la modelización analítica del comportamiento mecánico del PEEK-SCF

En esta sección se muestran los modelos de predicción de propiedades mecánicas de compuestos reforzados con fibra corta empleados para la estimación del módulo de elasticidad y la resistencia a tracción del PEEK reforzado con fibra corta de carbono.

#### 7.1.1.1.1 Modelos para el módulo de elasticidad en compuestos reforzados con fibra corta

Los modelos más simples que predicen el módulo de elasticidad se obtienen a partir de la regla de mezclas. Voigt asumió que cada componente (fibra y matriz) estaba sometido a la misma deformación (isodeformación), dando como resultado:

$$E_c = V_f E_f + V_m E_m \quad (107)$$

De forma alternativa, Reuss asumió que cada componente estaba sometido al mismo estado tensional, dando como resultado:

$$E_c = \frac{E_m E_f}{(E_m V_f + E_f V_m)} \quad (108)$$

Cox (1952), quien usó un modelo de shear lag para formular el módulo elástico longitudinal, demostró que el módulo de elasticidad de un termoplástico reforzado con fibra corta se podía aproximar a:

$$E_c = \frac{1}{5} E_{11} + \frac{4}{5} E_{22} \quad (109)$$

siendo  $E_{11}$  y  $E_{22}$  los módulos en las direcciones definidas en la Figura 39

Piggot (1980) sugirió que el módulo de elasticidad de compuestos reforzados con fibras con orientación aleatoria podía ser estimado a partir de:

$$E_c = \frac{1}{5} (V_f E_f) + V_m E_m \quad (110)$$

Lavengood y Goetler (1987) establecieron un procedimiento general para la predicción del módulo de elasticidad para materiales compuestos reforzados con fibra corta con distribución aleatoria. Cuando las fibras poseen una orientación bidimensional, derivaron la expresión de Reuss como:

$$E_c = \frac{24 E_{11} E_{22}}{7(E_{22} + 17E_{11})} \quad (111)$$

donde

$$E_{11} = E_m + V_f (E_f - E_m)$$

$$E_{22} = E_m \left[ \frac{2V_f(R-1) + (R+2)}{V_f(1-R) + (R+2)} \right]$$

siendo  $R$  el cociente entre el módulo transversal de la fibra y el módulo transversal de la matriz.

Tsai y Pagano (1968) obtuvieron las siguientes ecuaciones empíricas para predecir el módulo elástico y el módulo de cortadura de compuestos reforzados con fibra corta orientada aleatoriamente en el plano :

$$E_c = \frac{3}{8}E_{11} + \frac{5}{8}E_{22} \quad (112)$$

$$G_c = \frac{1}{8}E_{11} + \frac{1}{4}E_{22} \quad (113)$$

Christensen y Waals (1972) usaron un método de promedio para hallar las constantes elásticas isotrópicas en compuestos reforzados con fibra con orientación bidimensional y tridimensional. Para el caso bidimensional, los resultados son:

$$E_c = \frac{1}{U_1}(U_1^2 - U_2^2) \quad (114)$$

siendo:

$$U_1 = \frac{3}{8}E_{11} + \frac{G_{12}}{2} + \frac{(3 + 3v_{12} + 3v_{12}^2)G_{23}K_{23}}{2(G_{23} + K_{23})}$$

$$U_2 = \frac{1}{8}E_{11} - \frac{G_{12}}{2} + \frac{(1 + 6v_{12} + v_{12}^2)G_{23}K_{23}}{2(G_{23} + K_{23})}$$

Para el caso de orientación tridimensional de fibra corta, el módulo del compuesto reforzado con fibra corta es:

$$E_c = \frac{[E_{11} + 4(v_{12}^2 + 8v_{12} + 4)K_{23}][E_{11} + (4v_{12}^2v_{12} + 1)K_{23}] + 6(G_{12} + G_{23})}{3[2E_{11} + (8v_{12}^2 + 84 + 7)K_{23}] + 2(G_{12} + G_{23})} \quad (115)$$

donde el módulo de compresibilidad transversal,  $K_{23}$ , módulo de cizalladura longitudinal,  $G_{12}$ , y módulo de cizalladura transversal,  $G_{23}$ , pueden obtenerse a partir de los resultados de Hill (1964) y Hashin (1962).

#### 7.1.1.1.2 Modelos para la resistencia a tracción en compuestos reforzados con fibra corta

La mayor parte de los modelos de predicción de la resistencia en compuestos reforzados con fibra corta fueron desarrollados a partir de la regla de las mezclas. Kelly y Tyson (1965) modificaron la contribución de la resistencia de las fibras al asumir que el flujo plástico se producía durante la transferencia de carga entre las fibras y la matriz:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f (1 - l_c/2l) + \sigma_m V_m \quad (116)$$

siendo  $\sigma_c$  la tensión de rotura del compuesto,  $\sigma_f$  y  $\sigma_m$  la resistencia de la fibra y la matriz, respectivamente;  $l$  la longitud de las fibras y  $l_c$  la longitud crítica de las fibras.

Piggot (1980) tuvo en cuenta los efectos elásticos como los plásticos en su teoría de resistencia de compuestos reforzados con fibra. Para compuestos con orientación aleatoria en las tres dimensiones sugirió un límite superior de resistencia:

$$\sigma_c = \frac{1}{5} (V_f \sigma_f) + V_m \sigma_m \quad (117)$$

Vinson y Chou (1975) modificaron la regla de las mezclas de compuestos reforzados con fibra continua para su aplicación en compuestos reforzados con fibra corta:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f F(l/l_c) + \sigma_f (1 - V_m) \quad (118)$$

donde  $F$  es un factor que tiene en cuenta el efecto de la longitud de las fibras. A ratios de aspecto elevados  $l \gg l_c$  es razonable esperar que las fibras actúen como un refuerzo continuo y  $F(l/l_c)$  se aproxime a la unidad. En este proyecto, la resistencia se ha obtenido con  $F(l/l_c) = 0.5$ .

Debido a que en los compuestos reforzados con fibra corta existen variaciones tanto en la longitud de las fibras así como en la orientación, Curtis (1978) modificó la regla de las mezclas y obtuvo la siguiente expresión:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f F(l/l_c) C + \sigma_f (1 - V_m) \quad (119)$$

donde el factor de orientación de las fibras,  $C$ , ha sido obtenido experimentalmente, siendo 0,36 para PEEK reforzado con fibra corta de carbono en volumen de fibras  $V_f$  del 10% y 0,43 para  $V_f$  de 40%.

Fakuda y Chou (1982) desarrollaron una teoría de resistencia para materiales compuestos basada en el fallo de las fibras debido a elevadas concentraciones de tensión y deformación en los extremos de las fibras.

$$\sigma_c = \sigma_f V_f P + \sigma_m (1 - V_m) \quad (120)$$

siendo  $P$  un factor de probabilidad estimado sobre una zona de control.

Hori y Onogi (1951) desarrollaron un modelo empírico de resistencia para las propiedades del papel:

$$\sigma_c = (\sigma_l \sigma_t)^{1/2} \quad (121)$$

donde los subíndices  $l$  y  $t$  hacen referencia a las dirección longitudinal y transversal respectivamente. Ambas tensiones se pueden obtener a partir de  $\sigma_l = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m$  y

$\sigma_c = (E_{22}\sigma_m)/(E_m F)$  siendo  $F$  el factor de concentración de tensiones de compuestos reforzados con fibra corta aleatoria.

Hahn (1975) propuso un modelo de resistencia para compuestos reforzados con fibra corta en disposición aleatoria similar al de compuestos unidireccionales si la rotura es gradual y la regla de mezclas aplicable en la región elástica.

$$\sigma_c = \sigma_t (4/\pi)(\sigma_l/\sigma_t)^{1/2} \quad (122)$$

Donde los subíndices  $l$  y  $t$  denotan la dirección longitudinal y transversal respectivamente.

Lees (1968) obtuvo la siguiente expresión asumiendo tres mecanismos de fallo acorde a los criterios de máxima tensión para compuestos reforzados con fibra corta aleatoria.

$$\sigma_c = (2\tau/\pi)\{1 + \sigma_t/\sigma_m + \ln(\sigma_t\sigma_m/\tau^2)\} \quad (123)$$

siendo  $\tau$  la tensión plana de cortadura entre la fibra y la matriz.

Chen (1971) utilizó el mismo enfoque de Lees basado en el criterio de fallo de Von Mises-Hencky con efecto de perturbaciones en los extremos de fibra:

$$\sigma_c = (2\tau/\pi)\{2 + \ln(\emptyset \sigma_r \sigma_m / \tau^2)\} \quad (124)$$

siendo  $\emptyset$  un factor de eficiencia de resistencia característico de cada sistema discontinuo y  $\sigma_r$  la resistencia del compuesto de fibra unidireccional equivalente.

### 7.1.1.2 Comparación de los resultados experimentales con las predicciones de los modelos teóricos de compuestos reforzados con fibra corta a tracción.

El objetivo de esta sección es la comparación del módulo de elasticidad y resistencia a tracción obtenidos experimentalmente en los ensayos de caracterización para el PEEK-SCF con las predicciones de las teorías del módulo y resistencia de compuestos reforzados con fibra corta aleatoria previamente mencionados en la sección anterior.

La mayoría de modelos se muestran de acuerdo a los datos experimentales del módulo en fracciones de volumen de fibras bajas (hasta 10%). La Figura 126 muestra la comparación entre el módulo de elasticidad predicho por los diferentes modelos teóricos y los resultados experimentales obtenidos por Joo Lee [150] en PEEK-SCF a tracción. En ella se puede observar el incremento del módulo de elasticidad con el volumen de fibras para las diferentes modelos.

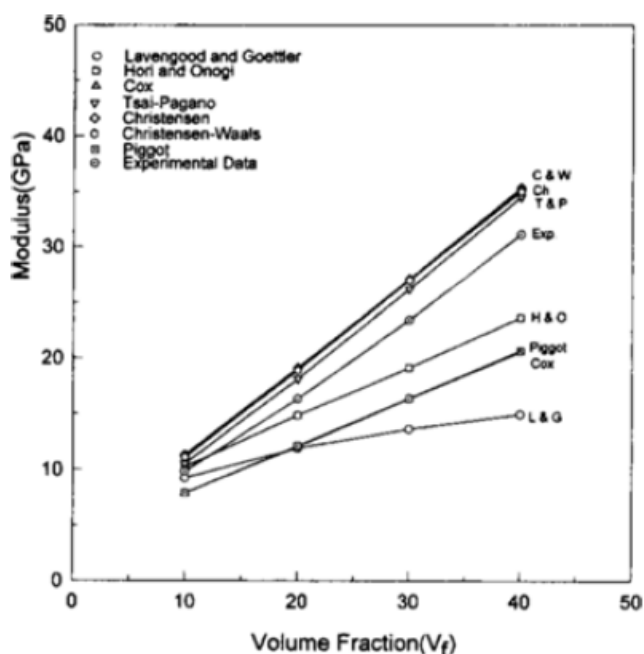


Figura 126 Comparación entre el módulo predicho por los modelos teóricos y los resultados obtenidos experimentalmente por Joo Lee para el PEEK-SCF

Los valores del módulo de elasticidad calculados a partir de los modelos teóricos de Tsai-Pagano (1968) y Christensen-Waals (1972) muestran una elevada correlación con los resultados del PEEK-SCF (30%) obtenidos experimentalmente. Para el módulo de elasticidad a tracción de compuestos reforzados con fibra corta no hay una única teoría capaz de describir con total precisión las propiedades elásticas de todos los compuestos reforzados con fibra corta. Sin embargo, los modelos de Tsai-Pagano y Christensen-Waals deben ser elegidos como los modelos recomendados para la obtención del módulo de PEEK-SCF, especialmente el modelo de Tsai-Pagano, debido a que tiene en cuenta la longitud crítica de las fibras.

La comparación de los resultados experimentales obtenidos con los resultados de Joo Lee y los diferentes modelos teóricos explicados en la sección anterior se muestran en la Tabla 28 y en el histograma de la Figura 127.

Tabla 28 Comparación entre resultados experimentales y modelos teóricos

Material	$V_f$ [%]	$E_{tracción}$ [GPa]
PEEK-SCF experimental	30	24
PEEK-SCF (Joo Lee, experimental)	30	23.2
PEEK-SCF (Tsai-Pagano)	30	28.95
PEEK-SCF (Christensen-Waals)	30	29.72
PEEK-SCF (Voigt)	30	71.45
PEEK-SCF (Cox)	30	18.25
PEEK-SCF (Piggot)	30	16.25

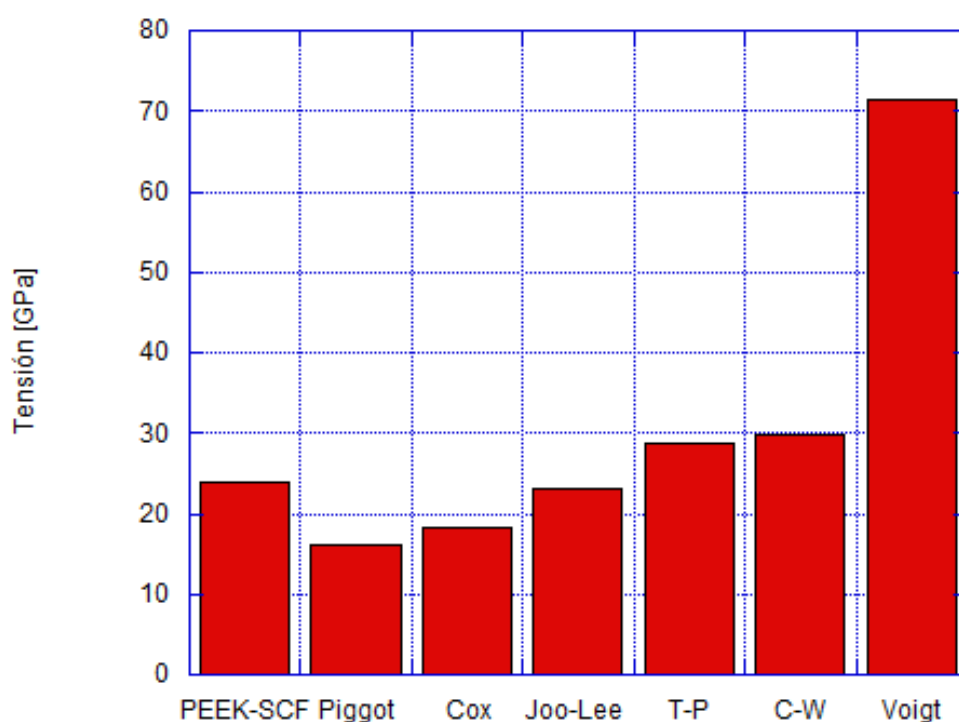


Figura 127 Comparación entre resultados experimentales y modelos teóricos de módulo elástico.

La Figura 128 muestra la comparación entre la resistencia a tracción predicha por los diferentes modelos teóricos y los resultados experimentales obtenidos por Joo Lee en PEEK-SCF a tracción en función de la fracción en volumen de fibras. Al igual que el módulo de elasticidad, la resistencia de tracción del PEEK aumenta conforme se incrementa el volumen en fibra del compuesto.

Los resultados de los modelos teóricos de resistencia a tracción calculados muestran poca correlación con los resultados obtenidos experimentalmente ya que la mayoría exhiben unos valores de resistencia mayores que los observados experimentalmente en el PEEK-SCF con una fracción de volumen de fibras del 30%. Sin embargo, los modelos de resistencia de Piggot (1980), Hori y Onogi (1951) y Curtis et al. (1978) muestran unos resultados acordes a lo evidenciado experimentalmente del PEEK reforzado con fibra corta de carbono

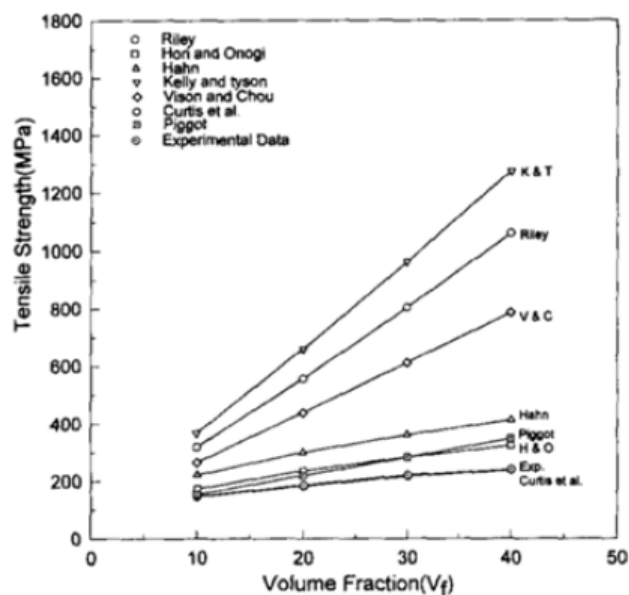


Figura 128 Comparación entre la resistencia de tracción predicha por los modelos teóricos y los resultados obtenidos experimentalmente por Joo Lee para el PEEK-SCF.

La comparación de los resultados experimentales obtenidos con los resultados de Joo Lee y los diferentes modelos teóricos de resistencia de compuestos reforzados con fibra corta se muestran en la Tabla 29 y en el histograma de la Figura 129.

Tabla 29 Comparación de resultados experimentales y modelos teóricos de resistencia a tracción

Material	$V_f$ [%]	Resistencia a tracción [MPa]
PEEK-SCF experimental	30	214.00
PEEK-SCF (Lee, experimental)	30	220.80
PEEK-SCF (Curtis et al.)	30	247.17
PEEK-SCF (Hori & Onogi)	30	270.05
PEEK-SCF (Piggot)	30	285.50
PEEK-SCF (Hahn)	30	369.24
PEEK-SCF (Kelly-Tyson)	30	1088.25
PEEK-SCF (Vinson-Chou)	30	547.50
PEEK-SCF (Riley)	30	997.56

Una de las posibles razones de la escasa correlación entre los resultados de resistencia experimentales y los modelos teóricos calculados se puede deber a la pobre distribución de fibras en la matriz. La presencia de áreas con menor volumen de fibras local representa una fuente potencial de debilidad del material. Por el contrario, zonas con mayor volumen de fibras provocan una peor transferencia de carga debido que el mojado de la matriz con las fibras no es óptimo. La menor resistencia puede ser atribuida a la distribución no-uniforme de las fibras resultando en una resistencia interfacial baja entre las fibras y la matriz.

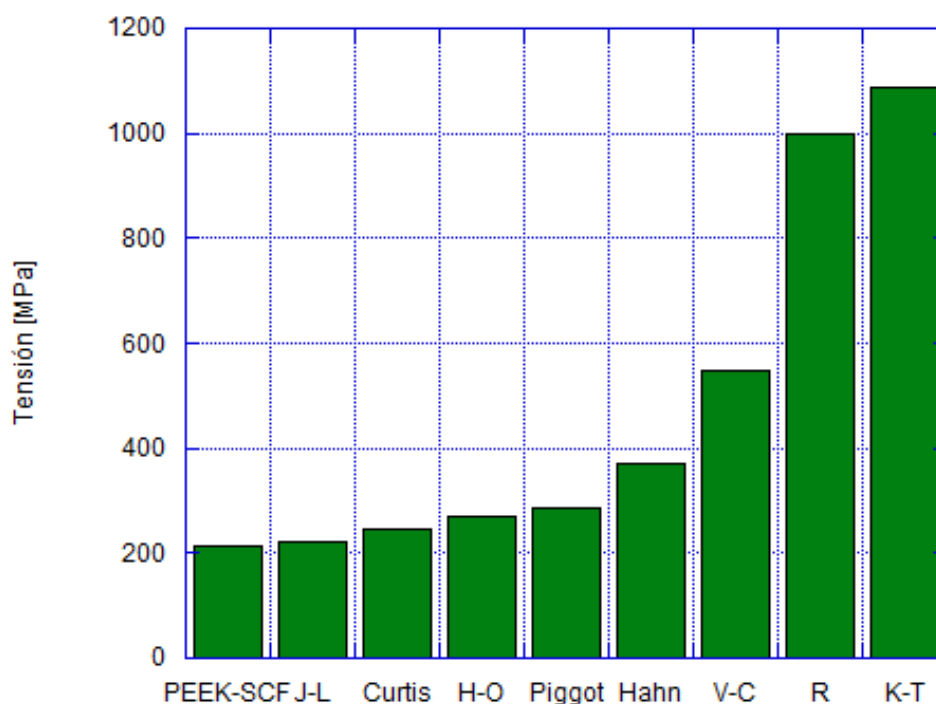


Figura 129 Comparación entre resultados experimentales y modelos analíticos de predicción de la resistencia a tracción.

Debido a la presencia de huecos en el interior de la matriz, la baja resistencia obtenida experimentalmente por el PEEK-SCF puede ser debida no solo a la distribución no-uniforme de las fibras sino también a la presencia de vacíos. Una de las maneras de prevenir la formación de huecos en el interior de la matriz es mediante el control del proceso de moldeo. De la literatura consultada [93,124] se sabe que las fibras cortas de carbono presentan unos niveles de adhesión altos a la matriz de PEEK. De esta manera, puede asumirse que la resistencia interfacial del sistema no es la principal causa de los bajos valores de resistencia obtenidos experimentalmente.

Un factor importante para explicar los resultados de resistencia a tracción es la organización local de las fibras cortas en la matriz, en términos de distribución longitudinal y orientación. Trabajos previos (Lee & Chin [151], Chung & Kwon [152], Sarasua et al. [124]) han evidenciado una orientación uniforme relativa a la dirección principal de flujo termoplásticos reforzados con fibra corta moldeados por inyección.

Se puede afirmar que las variables de procesado como la distribución de fibras, huecos, propiedades de la interfase fibra/matriz, tensión residual y orientación de las fibras poseen mayor influencia en la resistencia a tracción que en el módulo de elasticidad del PEEK reforzado con fibra corta. Tanto la distribución de las fibras como los agujeros internos son parámetros críticos asociados a la disparidad de los resultados de resistencia a tracción experimentales y teóricos.



### 7.1.2 Resultados de los ensayos de flexión en tres puntos

La Figura 130 muestra las curvas fuerza/desplazamiento de las muestras de PEEK y PEEK reforzado con fibra corta de carbono obtenidas en el ensayo de flexión en tres puntos a temperatura ambiente y con una velocidad de desplazamiento del cabezal de 5 mm/min.

La carga se incrementó hasta una deflexión promedio de 14.75 mm en el caso del PEEK-SCF y de 25.0 mm en el caso del PEEK sin reforzar. La deflexión máxima del PEEK-SCF se corresponde al nivel máximo de tensión antes de la caída brusca de carga en el inicio de la fractura en el lado de compresión del espécimen. La curva fuerza/desplazamiento del PEEK-SCF implica que el material posee un comportamiento frágil sin ninguna etapa de propagación de la fractura a temperatura ambiente. Debe destacarse que en la curva del PEEK sin refuerzo, el último punto no se corresponde con la fractura sino que representa el resbalamiento del material con respecto a los cilindros de sujeción. Este comportamiento se debe a la gran ductilidad del material ya que no se alcanzó la deformación plástica durante los ensayos. El material recuperó su forma inicial en la descarga sin evidencias de daño ni deformaciones permanentes.

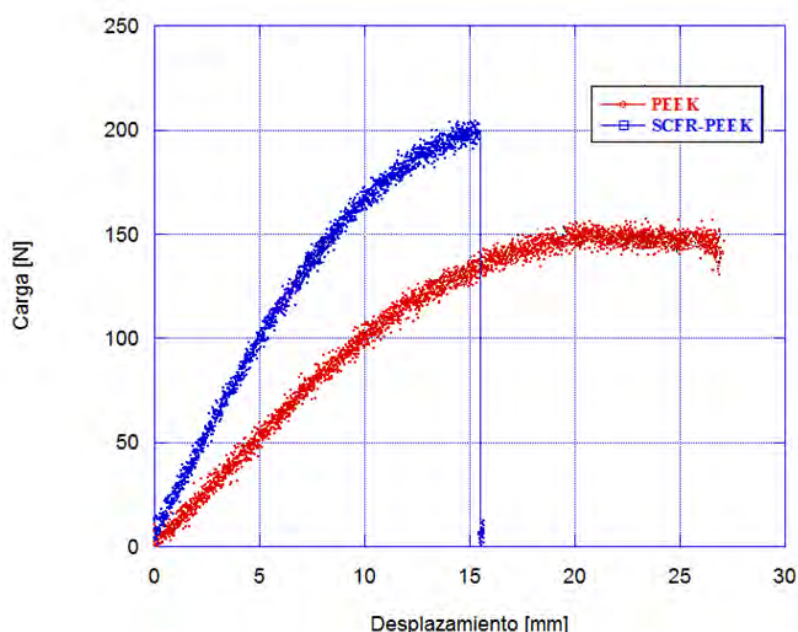


Figura 130 Curvas fuerza/desplazamiento obtenidas en los ensayos de flexión en tres puntos para el PEEK y el PEEK-SCF ensayados a una velocidad de desplazamiento de 5 mm/min y a temperatura ambiente.

En el caso del PEEK reforzado con fibra corta, la iniciación de la fractura es el proceso de absorción de energía predominante a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea. La respuesta de ambos materiales entre la carga aplicada y la deflexión es lineal en los primeros 3 mm. Posterior a ese desplazamiento, las curvas exhiben un comportamiento no-lineal. En la región no-lineal del PEEK-SCF se producen mecanismos de fractura como el despegue y arranque de fibras en la intercara de la fibra y la matriz.

A partir de las curvas de carga-desplazamiento, el módulo de flexión y la resistencia de flexión de ambos materiales han sido obtenidas usando las ecuaciones de la teoría de vigas homogéneas acorde a la norma ASTM D790D. La Tabla 30 resume los módulos de flexión del PEEK y el PEEK reforzado. Los módulos de flexión del PEEK y PEEK-SCF han sido 4.12 y 13.76 GPa respectivamente. Cada valor representa una media de los tres especímenes ensayados.

La Tabla 30 muestra los valores obtenidos de la resistencia de flexión y deflexión de rotura de ambos materiales. Para todos los ensayos, el PEEK sin reforzar no alcanzó la rotura mientras que el PEEK-SCF fracturó a una deflexión promedio de 14.75 mm. Al contrario que la deflexión de rotura, la resistencia de flexión del PEEK-SCF obtenida es superior al del PEEK sin reforzar.

**Tabla 30 Propiedades mecánicas del PEEK y el PEEK-SCF obtenidos en los ensayos de flexión**

Material	$\sigma_t$ [MPa]	$E_t$ [GPa]	$\sigma_f$ [MPa]	$E_f$ [Gpa]	Deflexión rotura [mm]
PEEK	95	3,6	159.5	4.12	25*
PEEK-SCF	206	24	189.7	13.76	14.75

siendo  $\sigma_t$  la resistencia a tracción,  $E_t$  el módulo de tracción,  $\sigma_f$  la resistencia de flexión y  $E_f$  el módulo de flexión. (\*) Deflexión del PEEK alcanzada hasta condiciones de resbalamiento con los soportes.

Las fibras de carbono modifican la morfología de la matriz de PEEK debido a que las pueden actuar como agentes nucleantes causando una estructura transcristalina. Se cree que esta interfase transcristalina mejora la transferencia de carga entre las fibras y la matriz.

Como puede observarse en la Figura 130, la carga del PEEK-SCF cae súbitamente desde el valor máximo, que corresponde a un fallo de tracción en la superficie exterior. Esto demuestra que el material es muy frágil y no muestra evidencias de propagación de grietas a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente, el comportamiento a flexión del PEEK-SCF está influenciado por los parámetros microestructurales de la orientación de las fibras y la transcristalinidad. Se ha demostrado una tendencia a la fragilización del PEEK-SCF, así como un incremento del módulo de flexión y la resistencia de flexión al incrementar la velocidad de desplazamiento del cabezal en ensayos de flexión en tres puntos [153].

Al incrementar la carga, la energía elástica se almacena en el espécimen de PEEK-SCF y a elevadas deflexiones, un gran número de fibras son arrancadas de manera limpia del lado sometido a tracción de la probeta. La grieta propaga de forma limpia y perpendicular a la dirección de aplicación de la carga a través de la intercara fibra-matriz y extremos de fibra, dejando a su paso fibras en la superficie de fractura.

Si existen impurezas en la intercara fibra-matriz, la adhesión interfacial baja, lo que implica una baja adhesión entre las fibras de carbono y la matriz con una morfología completamente esferulítica [154]. Por el contrario, una buena adhesión entre las fibras y la matriz, atribuida a la presencia de una interfase transcristalina, causa un incremento de la resistencia de flexión y la deflexión de rotura en el PEEK-SCF.

Hull [155] identificó tres caminos posibles de propagación de grietas en el PEEK-SCF ensayado a flexión en tres puntos a una velocidad de 5 mm/min: (1) en la interfase SCF/PEEK; (2) en la interfase entre las estructuras esferulíticas y transcristalinas; (3) mediante fallo cohesivo de la matriz de PEEK. Las estructuras transcristalinas, combinadas con una buena adhesión fibra/matriz modifican el camino de la grieta y mejoran la transferencia de carga, permitiendo alcanzar grandes deformaciones antes de la rotura final.

Jeng et al. [153] identificaron cuatro tipos de grietas en las muestras de PEEK-SCF ensayados a flexión con un span-to-thickness ratio de 32/1: grietas de compresión, de cortadura superior e inferior y de tracción. A partir del análisis de la curva carga/desplazamiento y de las fractografías, se determinó que la iniciación del daño se produjo en la zona de compresión (contrario a lo esperado pues el modo de fallo esperado era de tracción) y la grieta de compresión sucedía en primer lugar de la secuencia de fallo.

Acorde al análisis numérico, la aparición de la primera grieta de compresión bajo la sección de aplicación de la carga se debe a una concentración de tensiones. Es posible que la iniciación de la grieta de cortadura superior sea consecuencia del fallo por compresión inicial o a la máxima tensión de cortadura [156]. La grieta de compresión se propaga hacia el interior del material interactuando con la grieta de cortadura superior debido a que la máxima tensión de cortadura también se propaga hacia la región central de la sección. La iniciación de las grietas de compresión y de cortadura superior preceden a la iniciación de la grieta de tracción en la sección inferior. La grieta de compresión, asociada a la predeformación de la grieta de cortadura superior, provoca un fallo dúctil con deflexiones de hasta 15 mm para compuestos de PEEK-SCF moldeados por inyección.

La grieta de compresión muestra una propagación vertical alejándose de la zona de carga. Aumentando la carga, la grieta de compresión (1) y la grieta de cortadura superior (2) convergen para iniciar una fractura macroscópica. La propagación de la grieta de cortadura superior no se produce en todo el espesor de la muestra y la baja orientación de las fibras de la región central fueran su detención [157].

Durante la carga hasta el fallo catastrófico, las microgrietas de cortadura inducen microgrietas en la matriz de PEEK y causan el arranque de las fibras de la matriz durante la fractura. La iniciación de las grietas de cortadura inferior (3) y de tracción (4) puede entenderse como un evento simultáneo. Los eventos (grieta de compresión, cortadura superior e inferior y tracción) que desembocan en fallo catastrófico del PEEK-SCF moldeado por inyección se resumen en la Figura 131 [153].

De acuerdo a la teoría de Euler-Bernoulli [158], cuando un espécimen de sección rectangular es cargado en un ensayo de flexión en tres puntos, la tensión de flexión máxima,  $\sigma_{f,max}$ , (tracción o compresión) y la tensión de cortadura interlaminar máxima,  $\tau_{max}$ , sucede en la superficie del espécimen y en el eje neutro respectivamente.

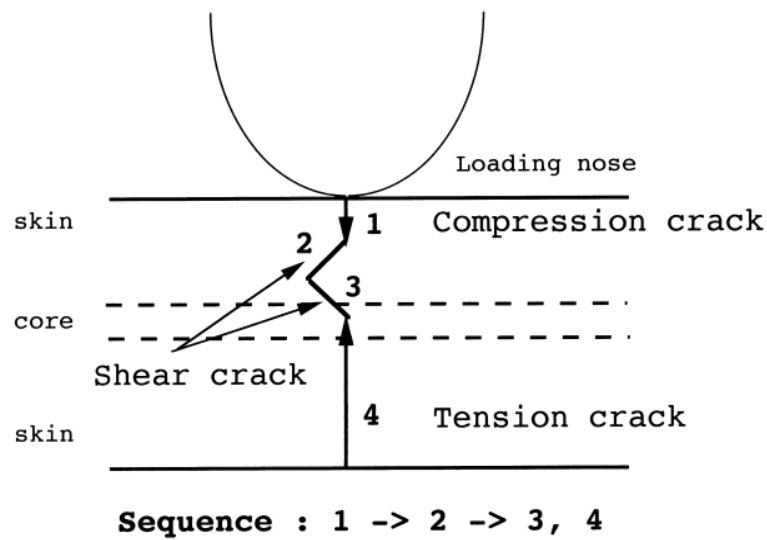


Figura 131 Diagrama esquemático de la secuencia de fallo del PEEK-SCF durante un ensayo de flexión en tres puntos ( $s/t=32$ ) y a una velocidad de 0.5 mm/min.

El espécimen puede fallar por flexión en la superficie o por cortadura en el eje neutro, dependiendo si  $\sigma_{f,max}$  o  $\tau_{max}$  alcanza un valor crítico. De hecho, el espécimen puede sufrir un modo de fallo mixto si el fallo por flexión y el fallo por cortadura suceden simultáneamente. La representación de los tres modos de fallo se muestra en la Figura 132 [159].

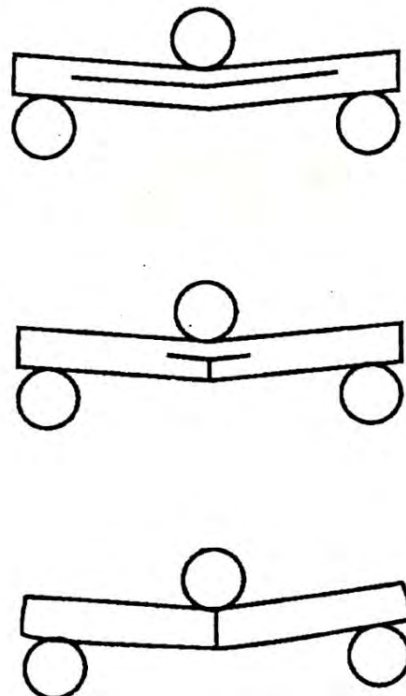


Figura 132 Representación esquemática de los tres tipos de modos de rotura observados en ensayos de flexión en tres puntos de compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras cortas, de arriba hacia abajo: modo de fallo por cortadura, modo de fallo mixto y modo de fallo de flexión.

En los ensayos de flexión realizados, el modo de fallo observado en los especímenes de PEEK reforzado fue el modo de fallo mixto. El modo de fallo de flexión pura sucede cuando la carga del material cae abruptamente en la curva carga-desplazamiento ( $P - \Delta$ ) en el punto de máxima carga de la zona lineal de la curva. El modo de fallo por cortadura está caracterizado cuando la pendiente de la curva carga-desplazamiento decrece gradualmente al incrementar la carga después del punto de iniciación de la grieta y alcanza el valor cero antes de la fractura final. Si la forma de la curva carga-desplazamiento se encuentra entre estos dos extremos, el modo de fallo se puede considerar mixto [160]. Cuando el compuesto se fractura siguiendo un modo mixto de rotura, se espera que diferentes micromecanismos ocurran simultáneamente (e.g. despegue de la intercara fibra-matriz, arranque de fibras y agrietamiento de la intercara fibra-matriz).

## 7.2 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE IMPACTO DE ALTA VELOCIDAD

El análisis experimental de los resultados obtenidos en el impacto del PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta se ha centrado tanto en la determinación de la energía crítica de rotura como en la extensión del daño en la zona afectada por el impacto. De este modo, se ha observado un comportamiento diferente para los tres tipos de materiales biomédicos considerados: PEEK reforzado con fibra corta, PEEK sin reforzar y la aleación de titanio Ti6Al4V.

### 7.2.1 Energía crítica de perforación

La utilización de la cámara fotográfica de alta velocidad ha permitido determinar las velocidades residuales  $v_r$  de cada ensayo de perforación y de este modo obtener la velocidad límite de perforación  $v_{lp}$  del PEEK reforzado con fibra corta. La velocidad límite de perforación o límite balístico se define como el valor máximo de velocidad de impacto  $v_0$  para el que se produce la detención del impactador, siendo la velocidad residual nula, ( $v_r = 0$ ).

El límite balístico tanto del PEEK como de la aleación de titanio fueron obtenidas por Arias et al [112]. Los autores, realizando ensayos balísticos determinaron que el límite balístico del PEEK 450G  $V_{lp}^{PEEK} \approx 265 \text{ m/s}$  era superior al límite balístico obtenido para las placas de Ti6Al4V  $V_{lp}^{Ti6Al4V} \approx 232 \text{ m/s}$ . Los resultados gráficos fueron ajustados mediante la expresión de Recht e Ipson, siendo  $k$  el parámetro de ajuste,  $k=1,9$  para PEEK 450G y  $k=2$  para Ti6Al4V.

$$V_r = (V_o^k - V_{bl}^k)^{\frac{1}{k}} \quad (125)$$

La velocidad residual en las placas de PEEK 450G en el rango de velocidades de impacto ensayadas por Arias et al [112] es menor que en las placas de Ti6Al4V. El valor instantáneo de tensión para producir deformaciones plásticas (flow stress) del Ti6Al4V es diez veces superior que en el PEEK 450G en condiciones cuasi estáticas [114] y siete veces superior en condiciones dinámicas ( $10^3 \text{ s}^{-1} - 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) [110]. Esto sugiere que los mecanismos de absorción de energía en los dos materiales son diferentes.

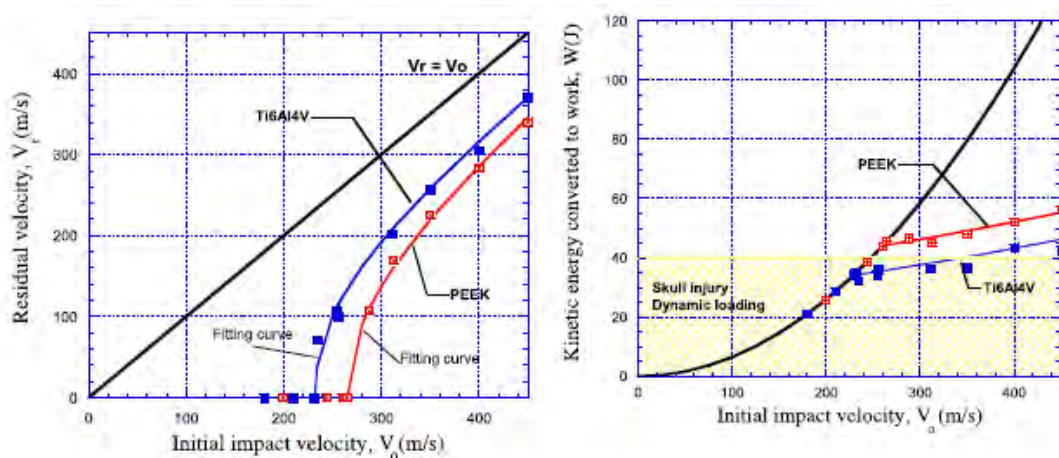


Figura 133 (a) Velocidad residual  $V_r$  frente a velocidad de impacto,  $V_0$  comparación entre PEEK 450G y Ti6Al4V; (b) energía absorbida por la placa  $W$  frente a velocidad de impacto  $V_0$ , comparación entre el PEEK 450G y Ti6Al4V.

La Figura 133 [112] muestra la energía cinética del proyectil absorbida ( $W$ ) por la placa de PEEK. Para ambos materiales la energía cinética absorbida aumenta con la velocidad de impacto inicial. Esta tendencia se muestra en consonancia con resultados publicados en la literatura para proyectiles esféricos [112].

La Tabla 31 muestra los resultados de velocidad límite de perforación para los materiales considerados. Los resultados de la velocidad límite de perforación del PEEK sin reforzar y de la aleación de titanio Ti6Al4V han sido obtenidos a partir de los resultados de Arias et al. [112]. Haciendo uso de la ecuación (105) es posible estimar la energía crítica de impacto ( $W$ ) de las placas de PEEK reforzado con fibra corta de carbono bajo condiciones de impacto dinámico:

$$W_{perforation} = \frac{1}{2} m_p V_{lp}^2 \quad (126)$$

Donde  $m_p$  es la masa del impactador. De este modo se ha obtenido un valor de energía crítica de impacto para el PEEK reforzado con fibra corta de carbono (PEEK SCF) de 20,1 J ( $W_{critica}^{PEEK-SCF} = 20,1 J$ ). A partir de los resultados obtenidos por Arias et al [112] se obtuvieron los valores de energías de perforación del PEEK sin reforzar y de la aleación de titanio Ti6Al4V y son  $W_{perforation}^{PEEK} = 45.6 J$  y  $W_{perforation}^{Ti6Al4V} = 35 J$  respectivamente.

Adicionalmente, empleando la ecuación (109) se ha obtenido la energía de impacto absorbida por el PEEK reforzado con fibra corta de carbono.

$$W = \frac{1}{2} m_p (V_0^2 - V_r^2) \quad (127)$$

La Figura 134 muestra la evolución de los valores de energía de impacto absorbida por cada material en función de la velocidad inicial de impacto. En ella, se ha representado la zona correspondiente a la energía de rotura por impacto correspondiente a una fractura de cadera por caída accidental [112]. Para los materiales considerados, se aprecia que la matriz de PEEK sin refuerzo es el más eficiente ya que tiene mayor capacidad para absorber energía de impacto e impedir el daño por rotura independientemente de la velocidad de impacto. El endurecimiento por deformación del PEEK para valores crecientes de velocidad de deformación explica este comportamiento [112]. Para el PEEK reforzado con fibra corta, y aunque el refuerzo supone un incremento de las propiedades mecánicas, tal y como muestra la Tabla 31, se produce una drástica reducción de ductilidad, que implica una reducción de la capacidad de absorción de energía de hasta el 50%.

En el rango completo de velocidades de impacto, la eficiencia de absorción de energía del polímero PEEK es mayor que la del PEEK reforzado con fibra corta de carbono y de la aleación de titanio Ti6Al4V. Una de las razones de la gran capacidad del PEEK de absorber energía es la deformación adiabática que experimenta el PEEK a elevadas velocidades de deformación en la que están presentes altos valores de deformación ( $\epsilon > 1.0$ ). Estos resultados son característicos de estados compresivos en procesos dinámicos según citó Rae et al. [110] para ensayos de impacto de Taylor.

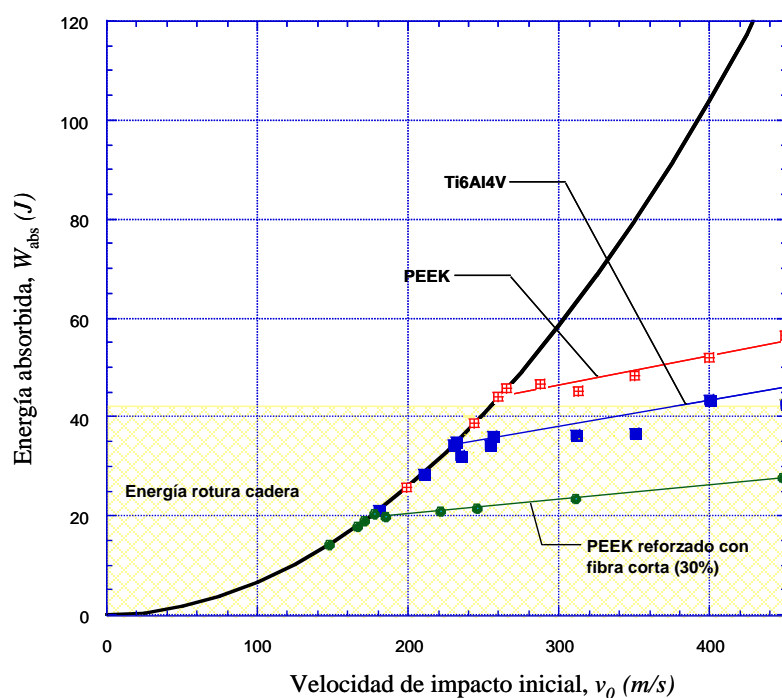


Figura 134 Evolución de la energía de impacto absorbida por la placa en función de la velocidad de impacto

Tabla 31 Propiedades mecánicas de los materiales considerados y velocidad límite de perforación obtenida en el ensayo.

Material	Densidad [ $\text{kg/m}^3$ ]	E [GPa]	$\sigma_y$ (Mpa)	$v_{lp}$ (m/s)
Matriz PEEK	1300	3,6	107	265
PEEK-SCF	1390	21,5	225	177
Ti4Al6	4428	109,8	1098	232

### 7.2.2 Extensión del daño y modo de fallo.

Las Figuras 135 y 137 muestran la extensión del daño en probetas de PEEK reforzadas con fibra corta de carbono. Para el material reforzado se puede observar un comportamiento frágil con fisuras longitudinales que progresan tanto en la cara superior como inferior de la probeta y asociadas a una pobre adhesión fibra-matriz en estas zonas. A partir de micrografías realizadas en la superficie de fractura, se ha podido determinar que el fallo por falta de adhesión de las fibras en la cara superior de la probeta inició el proceso de fallo asociado a las cargas de compresión causadas por el impacto. Para todas las velocidades de impacto consideradas el material compuesto mostró un comportamiento frágil con una disminución de la zona fisurada con el incremento de velocidad de impacto debido a la localización del daño.



Los resultados experimentales mostraron daño extenso en las probetas de material compuesto reforzado con fibra corta para valores de energías de impacto 50% inferiores al valor crítico.

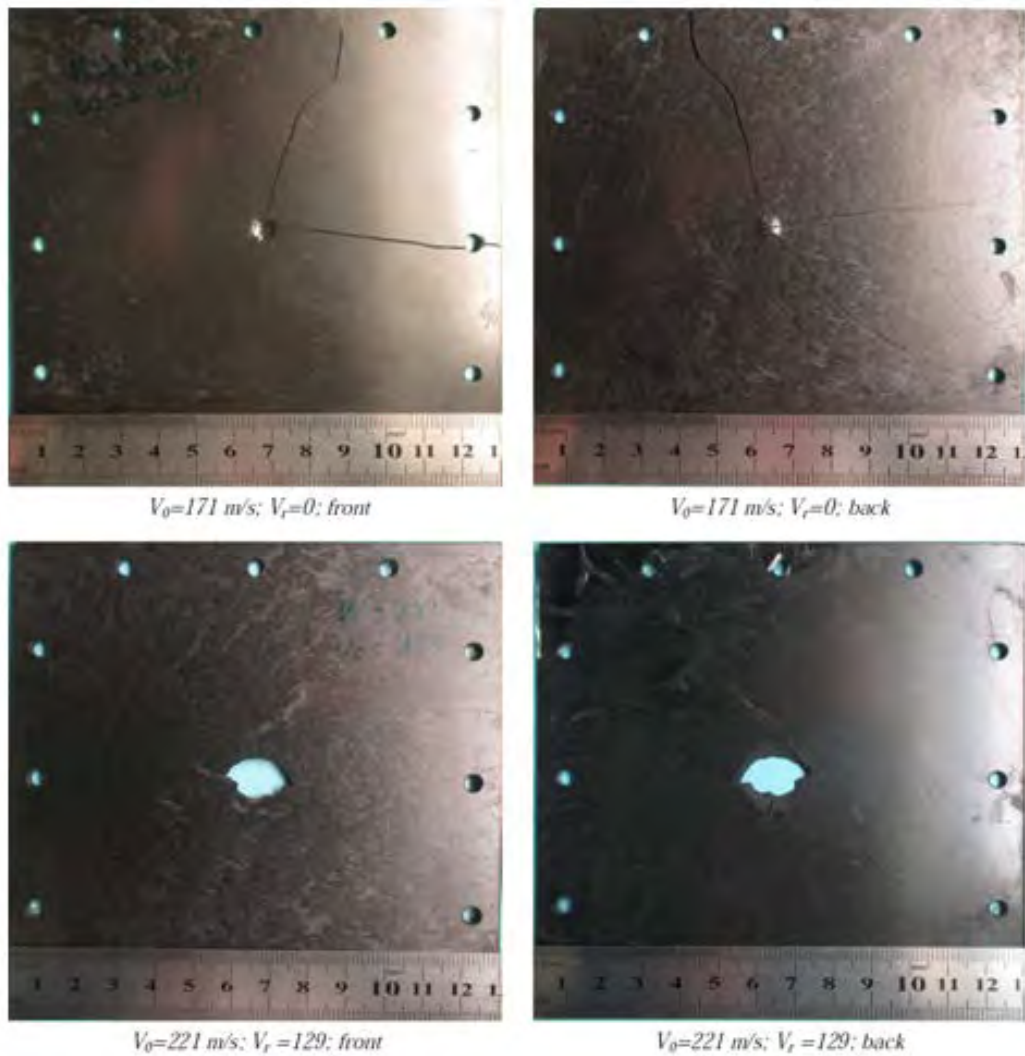


Figura 135 Etapa final del proceso de perforación de las placas de PEEK reforzado con fibra corta de carbono (vista delantera y posterior de las placas).

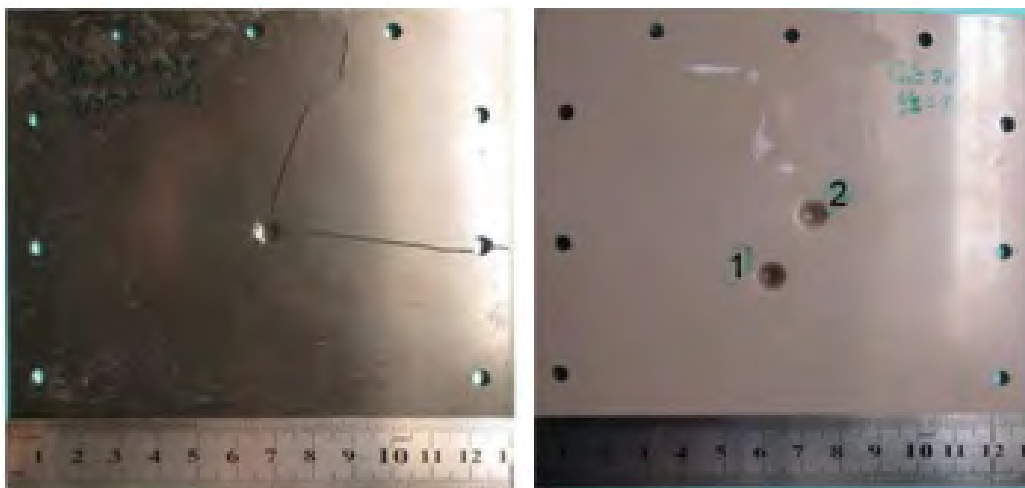


Figura 136 Placa de PEEK (con refuerzo del 30% de fibra corta de carbono) impactada a 244 m/s y placa de PEEK (sin refuerzo) impactada a una velocidad de 244 m/s.

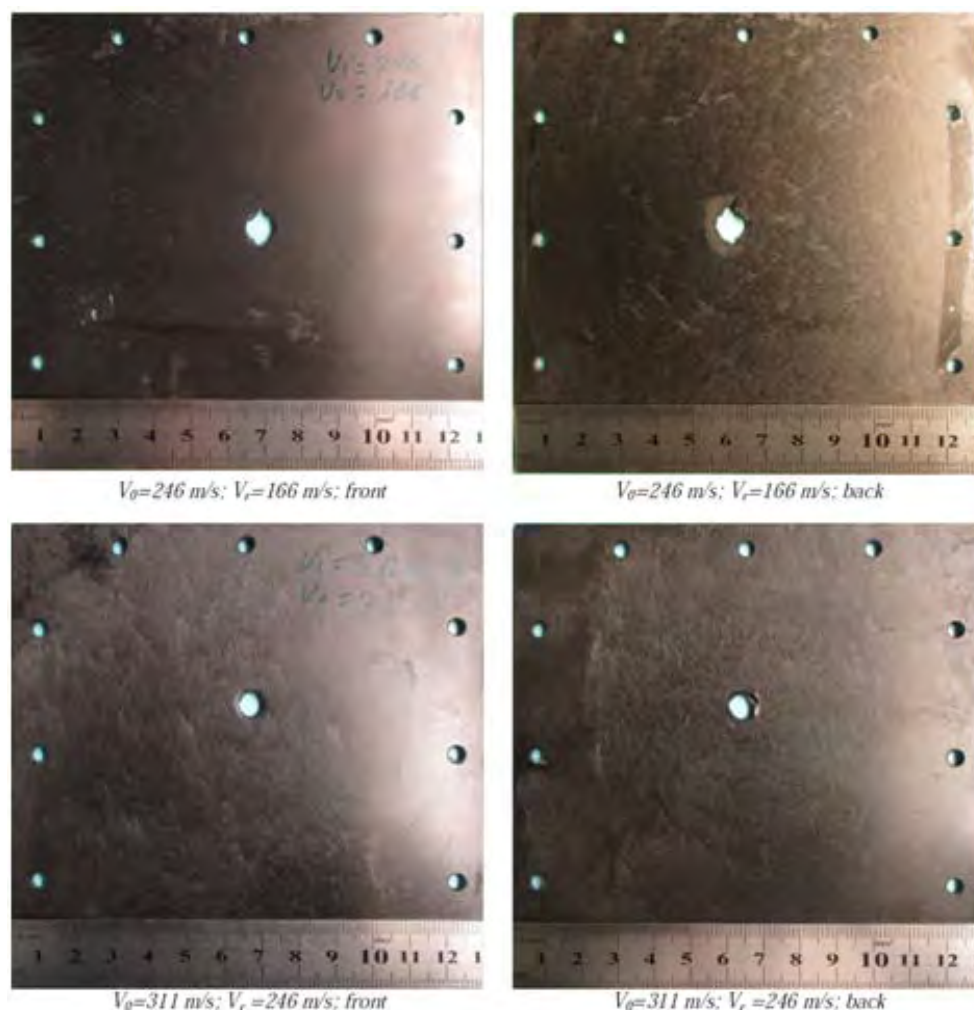


Figura 137 Etapa final del proceso de perforación de las placas reforzadas con fibra corta de carbono (vista delantera y vista posterior de las placas).

La Figura 138 [112] ilustra la etapa final del proceso de impacto para velocidades de impacto diferentes las placas de PEEK sin reforzar. El modo de fallo de las placas de PEEK difiere claramente del observado en las placas de PEEK reforzado con fibra corta de carbono y en la aleación de titanio. El PEEK reforzado se caracteriza por un comportamiento frágil con fisuras longitudinales que progresan tanto en la cara superior como inferior de la probeta y asociadas a una pobre adhesión fibra-matriz. El fallo por cortadura de la aleación de titanio Ti6Al4V (Figura 139[112]) está caracterizado por un pequeño consumo de energía, concretamente la energía requerida para iniciar las bandas de cortadura, eyección de material y propagación de grietas. El tamaño de las grietas en la aleación de titanio es mayor a velocidades inferiores al límite balístico y la propagación de la grieta se produce de forma transversal a la dirección de rotación del proyectil [161]. Una vez que la inestabilidad se ha formado se requiere de muy poca energía para perforar la placa. Sin embargo, en todo el rango de energías de impacto ensayadas las placas de PEEK experimentaron un proceso dúctil y sin evidencia de rotura frágil (Figura 138). Además, el PEEK ha demostrado una capacidad de absorción de energía de múltiples impactos favorable gracias al daño dúctil localizado. (Figura 136).

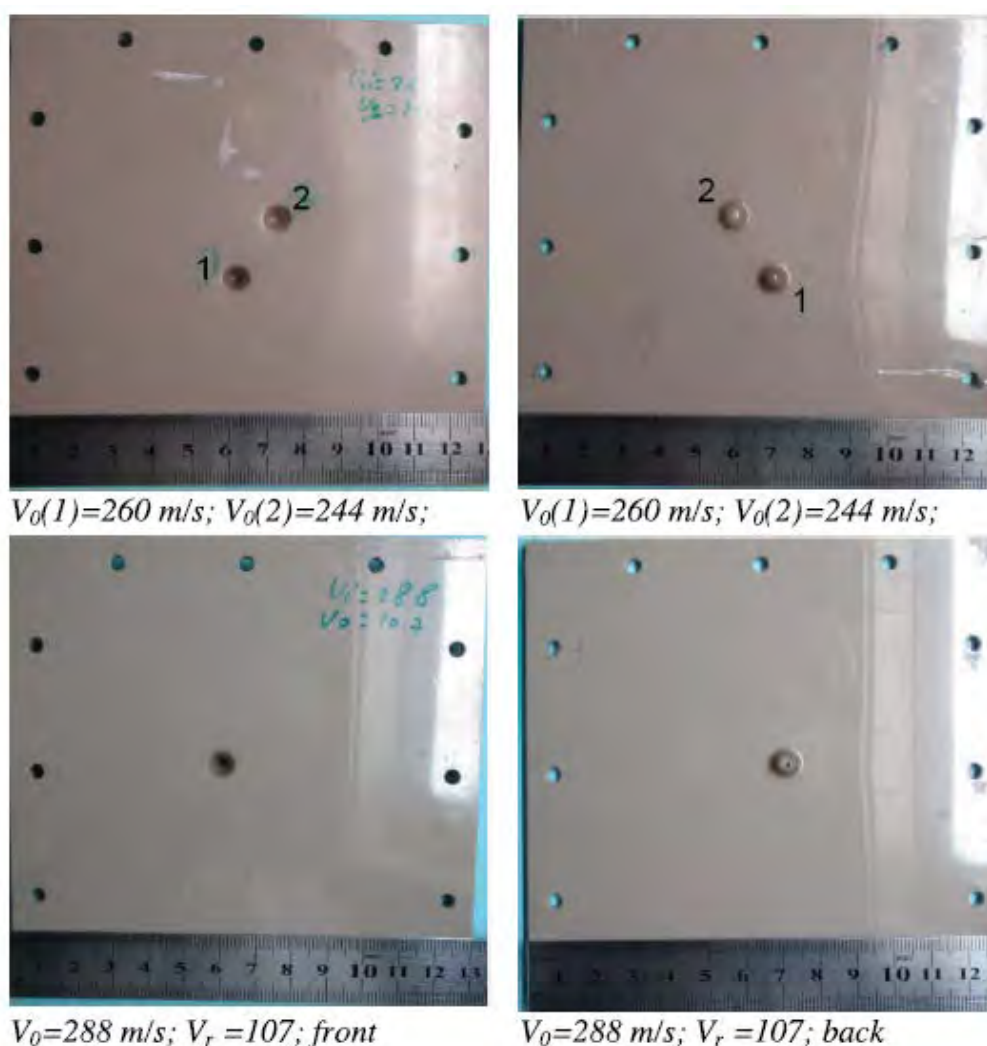


Figura 138 Etapa final del proceso de perforación del PEEK para diferentes velocidades de impacto (vista delantera y posterior de las placas) [112].

En los ensayos balísticos del PEEK [112] se aprecia un modo de rotura dúctil sin eyección de material frecuentemente observado en análisis de impacto sobre materiales metálicos con proyectiles esféricos o semiesféricos [162].

Al comparar el PEEK sin reforzar con metales se observa un aumento del agujero cuando el proyectil está atravesando la placa seguido de una etapa que tiende a cerrarlo (Figura 139 [112]). En el PEEK también se puede apreciar una deflexión local sin flexión global en la placa en comparación con el metal. La deformación plástica se confina cerca de la zona de impacto con un valor máximo igual a dos veces el diámetro del proyectil. Utilizando micrografías SEM ha sido posible observar un modo de rotura dúctil y líneas de grandes deformaciones plásticas. El mismo modo de fallo ha sido observado independientemente de la velocidad de impacto  $V_0$  y muestran concordancia con los resultados citados por Rae et al. en ensayos de impacto de Taylor a altas velocidades [112].

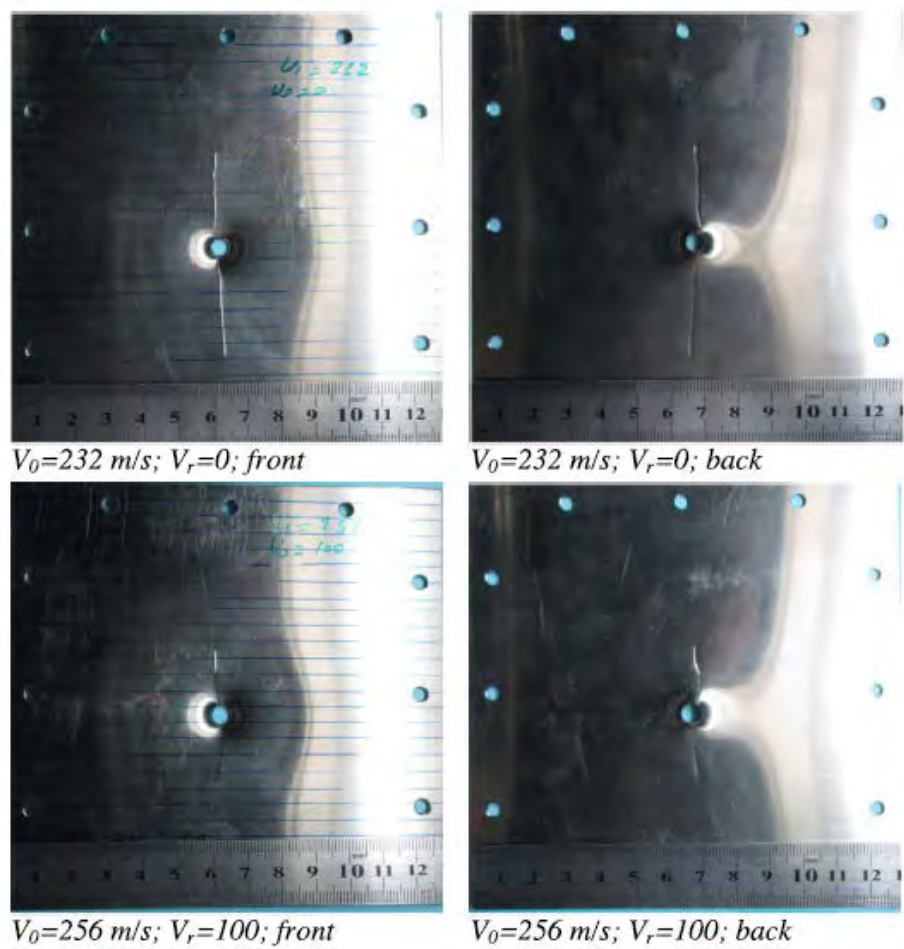


Figura 139 Etapa final del proceso de perforación de la aleación de titanio Ti4Al6 para diferentes velocidades de impacto [112].

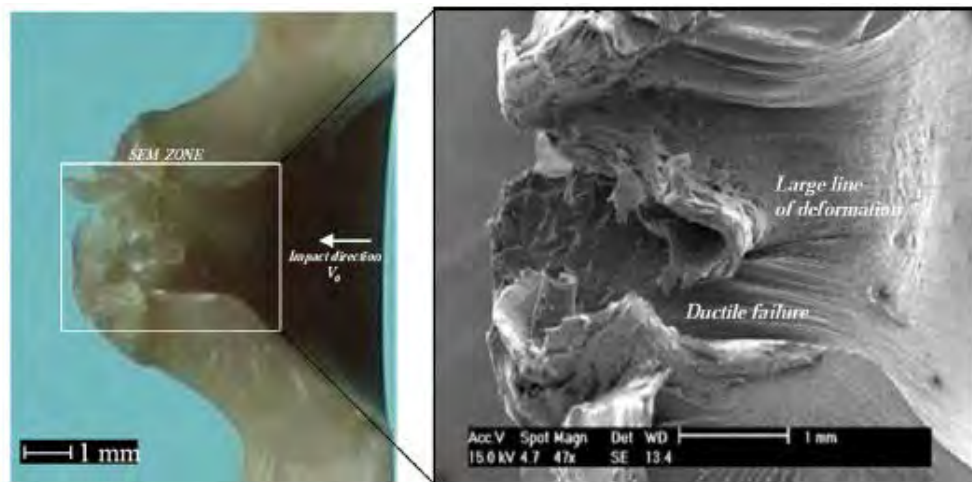


Figura 140 Sección transversal de la etapa final del PEEK a velocidad de impacto:  $V_0=288$  m/s ( $V_r=107$  m/s ) [112].



### 7.2.3 Análisis C-SCAN

Para determinar la extensión del daño, cada espécimen de PEEK reforzado con fibra corta de carbono fue analizado después de ser impactado. Se ha empleado un método ultrasónico de C-SCAN, que es una técnica ultrasónica basada en la atenuación de ondas elásticas que atraviesan discontinuidades de un medio continuo. Mediante un proceso computacional ha sido posible obtener imágenes representativas de la extensión del daño del PEEK reforzado con fibra corta. Las imágenes C-SCAN del PEEK sin reforzar han sido obtenidas a partir de los resultados de Arias et al [112]. Estas imágenes permiten realizar un análisis completo de la extensión del daño y en el caso del PEEK reforzado con fibra corta muestran un modo de fallo característico basado en la propagación de grietas con origen en el agujero de impacto.

En la Figura 141 puede observarse que el PEEK-SCF experimenta un modo de rotura frágil basado en una zona de daño primario (color rojo) y una zona secundaria de daño (color verde). La zona de impacto primaria es una región que está en contacto directo con el proyectil durante los ensayos de impacto. Para bajas velocidades ( $V_0 < V_{lp}=177$  m/s) esta zona corresponde a una indentación o muesca generada por el contacto directo con el proyectil. Para velocidades mayores se produce un agujero y la parte cónica se desprende, lo que reduce las dimensiones del daño al aumentar la velocidad de impacto debido a la aparición de un daño mucho más localizado.

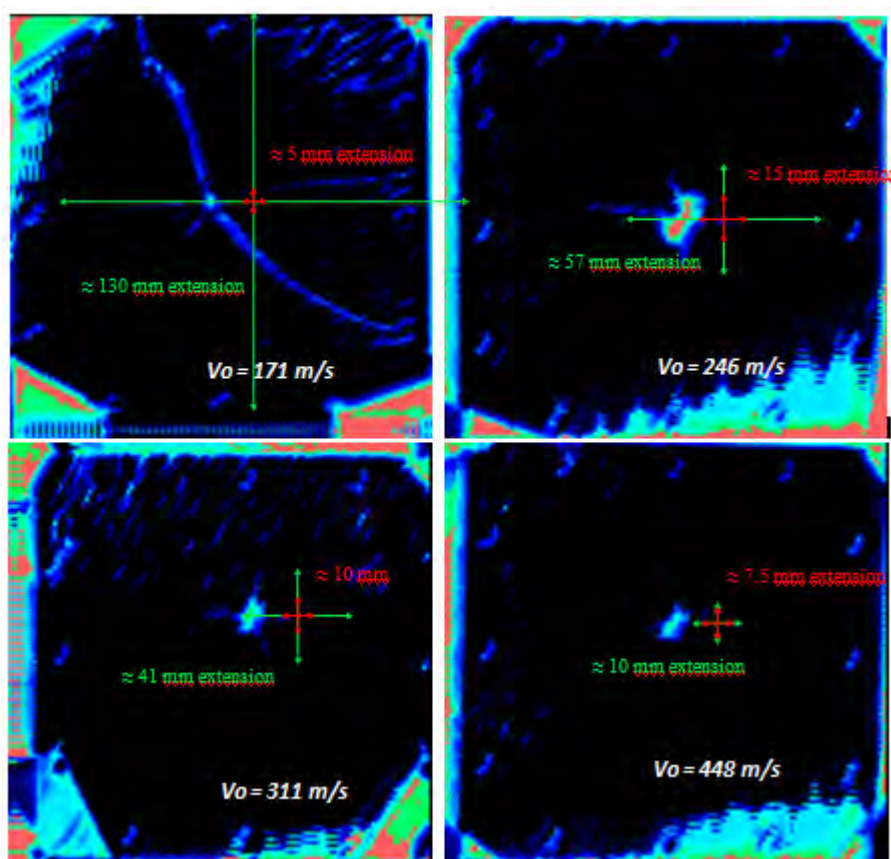


Figura 141 Imágenes C-SCAN de las muestras de PEEK reforzado con fibra corta de carbono (PEEK-SCF) posterior al impacto.

Respecto a la zona de daño secundaria, se puede apreciar la propagación de grietas desde la zona de impacto hasta los límites periféricos de la placa. Como se puede observar, la longitud de las grietas disminuye conforme aumenta la velocidad de impacto en las placas. Con estos datos, puede concluirse que el PEEK reforzado con fibra corta de carbono (PEEK-SCF) experimenta una fractura frágil durante los ensayos de perforación y que la extensión del daño es mayor a menores velocidades de impacto, alcanzando todo el área de la placa a velocidades inferiores al límite balístico.

En el caso de análisis de C-SCAN para el PEEK sin reforzar, Arias et al [112] evidenciaron un comportamiento completamente dúctil con una región de daño muy localizada en torno a la zona de impacto, sobre todo en el caso de impactos múltiples.

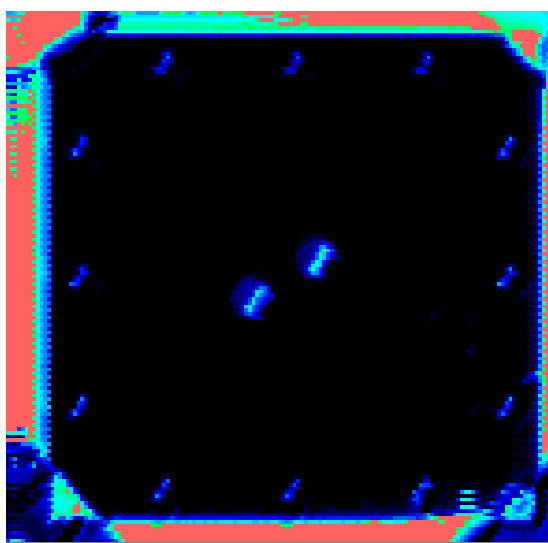


Figura 142 Imagen C-SCAN de PEEK sin reforzar posterior a un ensayo multi-impacto [112]

### 7.2.3 Oscurecimiento a altas velocidades de deformación

A lo largo de todo el rango de velocidades ensayado se puede apreciar un oscurecimiento de las zonas altamente deformadas asociado al daño local de las placas de PEEK sin reforzar. La Figura 143 muestra claramente los extremos cóncavos de las zonas de impacto y la decoloración asociada a elevadas deformaciones en las placas de PEEK. La Figura 130 muestra las secciones transversales de una placa sin impactar y tres placas impactadas con altas velocidades de deformación fotografiadas bajo las mismas condiciones. Se puede observar que a mayores energías de impacto, mayores deformaciones y más oscura es el área dañada, por lo que queda claro que el cambio de color está asociado con altas deformaciones de compresión y no con la velocidad de deformación. Cabe destacar que el PEEK bajo tracción, como muchos otros polímeros, desarrolla un blanquecimiento.

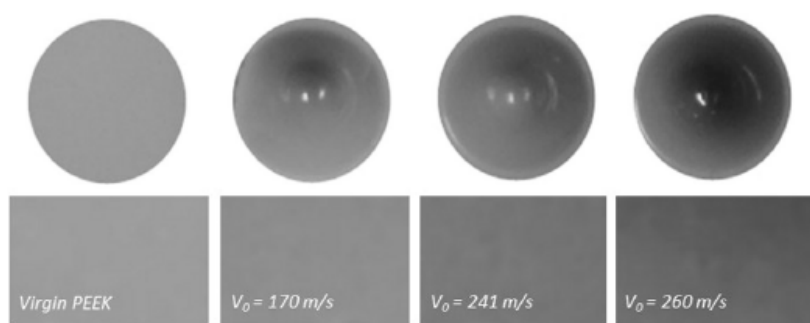


Figura 143 Secciones transversales pulidas de cuatro muestras de PEEK fotografiadas bajo las mismas condiciones que muestran el cambio de color asociado a largas deformaciones. La escala de grises, en el rango de valores de 0 hasta 255 donde 255 es negro, el PEEK virgen muestra 93, 114 para el impactado a  $V_0=170$  m/s , 141 para el impactado a  $V_0=241$  m/s y 156 para  $V_0=260$  m/s.

#### 7.2.4 Cristalinidad a altas velocidades de deformación y altas deformaciones.

Se ha analizado la influencia del grado de cristalinidad del PEEK en su comportamiento frente a impacto. El PEEK es un polímero semicristalino constituido por una estructura cristalina dispersa dentro de un material amorfo. El grado de cristalinidad obtenido por Arias a partir de calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido de  $30 \pm 2\%$ . Las propiedades mecánicas del PEEK están influenciadas por el grado de cristalinidad, pudiendo incrementar el límite elástico y de fluencia, y disminuir la tenacidad a la rotura al incrementar el grado de cristalinidad.

El grado de cristalinidad es el responsable de la fragilidad del material. Para modificar la microestructura de amorfa a cristalina el polímero necesita energía adicional que procedente principalmente de un incremento de temperatura  $\Delta T$ . Por esta razón es necesario analizar el comportamiento del PEEK a altas velocidades de impacto  $V_0$  para comprobar si se produce una transición frágil ya que para impactos de alta velocidad la temperatura inicial muestra un aumento drástico.

Se ha realizado un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un calorímetro Perkin Elmer Diamond con nitrógeno como gas de purga en zonas altamente deformadas de muestras de PEEK impactadas a diferentes energías. Los especímenes de PEEK fueron calentados desde  $293\text{ K}$  hasta  $450\text{ K}$  a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ K/min}$  y enfriadas a la misma velocidad. Las entalpías de fusión fueron determinadas con un valor promedio de  $\Delta H_f \approx 39\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . La cristalinidad de todas las muestras deformadas a altas velocidades de deformación resultó ser similar e igual al 30% y no obtuvieron cambios significativos de cristalinidad entre placas altamente deformadas y placas de PEEK sin impactar.

Por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la evolución de la cristalinidad se puede considerar como un proceso competitivo entre el efecto estabilizador de la velocidad de deformación en la estructura cristalina y su probable destrucción asociada a altas deformaciones. En este sentido, se ha citado que las altas deformaciones de compresión pueden degradar la estructura cristalina del PEEK a temperaturas  $T < T_g$ .

### 7.3 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE IMPACTO DE BAJA VELOCIDAD

Para los ensayos de torre de caída de peso se ha determinado la energía absorbida por las placas de PEEK y PEEK reforzado con fibra corta de carbono y se ha relacionado con su respectiva energía de impacto. Los ensayos de impacto de baja velocidad se han realizado a energías de impacto de 11, 125 y 175 J para ambos materiales y a 265 J únicamente en el PEEK sin reforzar para observar su comportamiento de rotura.

#### 7.3.1 Curvas Fuerza-Tiempo

La fuerza proporciona información importante referente a la iniciación de daños y crecimiento durante un ensayo de impacto. Numerosos autores han citado que la iniciación del daño se manifiesta en la curva fuerza-tiempo como una caída repentina y brusca de la carga debida a la pérdida de rigidez de una propagación de daño inestable (Zhang et al, 1998).

A continuación se exponen las gráficas, que se han obtenido en los ensayos realizados en torre de caída de peso, de la evolución de la fuerza ejercida sobre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta para las energías de impacto ensayadas.

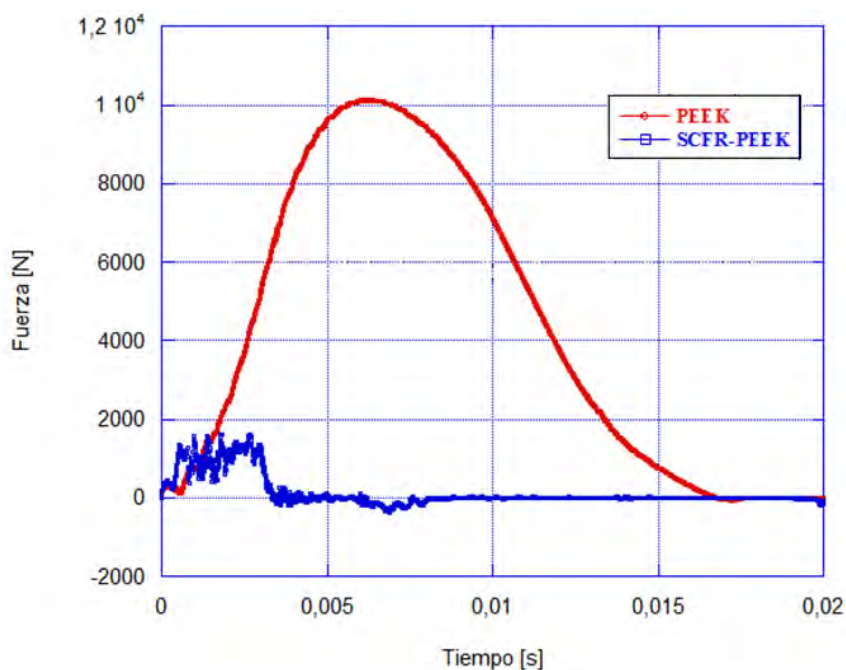


Figura 144 Comparación de los registros experimentales de fuerza entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta para una energía de impacto de 125 J.



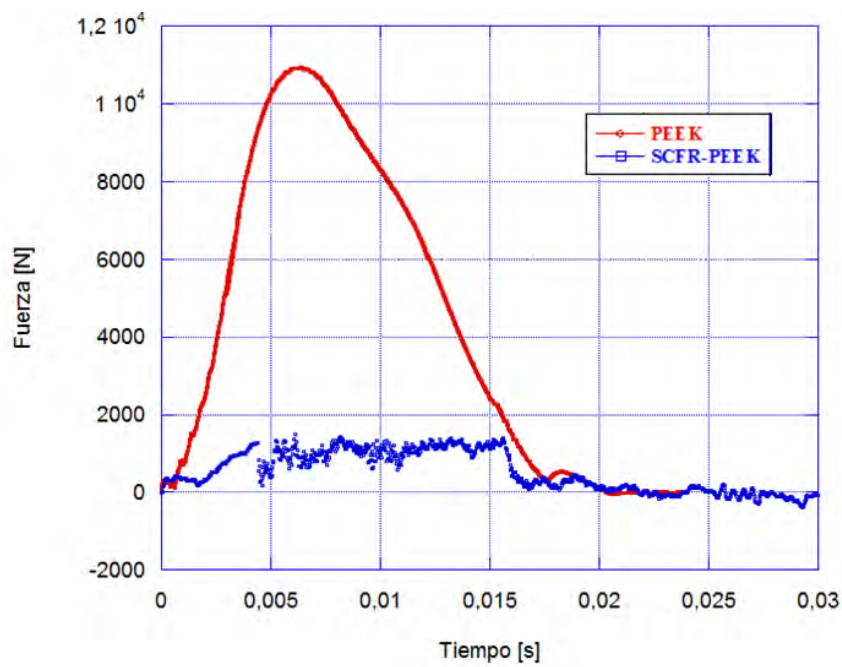


Figura 145 Comparación de los registros experimentales de fuerza entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta para una energía de impacto de 175 J.

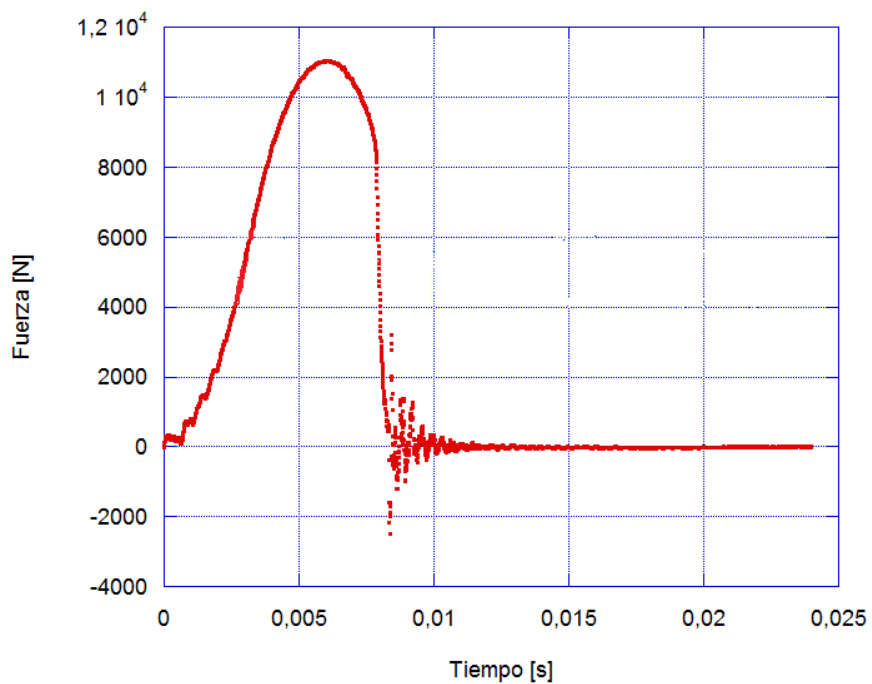


Figura 146 Registro experimental de la fuerza frente al tiempo en PEEK a 265 J.

En la mayoría de las curvas experimentales que se han obtenido en los ensayos realizados, durante la parte carga se pueden apreciar ciertas oscilaciones. Estas oscilaciones se deben a diversas causas: vibraciones debidas a la flexibilidad de la torre de caída, vibraciones de las placas elásticas o al percutor, el cual está formado por varios elementos.

Observando las curvas de ambos materiales, las oscilaciones presentes indican que se han producido pérdidas de energía durante el impacto, lo que indica que se han inducido daños en las placas de ambos materiales durante el impacto.

El PEEK, en todo el rango de energías de impacto a excepción de 265 J, ha sido capaz de impedir la perforación. Para las energías de impacto de 11.25, 125 y 175 J, a medida que aumenta la energía de impacto se ha producido un aumento de la fuerza máxima que el material es capaz de soportar (de 3.4 kN a 11.25 J hasta 10.94 kN a 175 J). En la Figura 146 se puede apreciar que la caída repentina de la carga se corresponde con el fallo del material y penetración completa del percutor.

En todo el rango de energías de impacto ensayadas, las placas de PEEK han experimentado un proceso dúctil y sin evidencia de rotura frágil, a diferencia de las placas de PEEK reforzado, las cuales rompen a cargas muy inferiores a las de PEEK sin reforzar. Como termoplástico dúctil, el PEEK se fractura tras sufrir acusadas deformaciones plásticas. El PEEK reforzado con fibra corta de carbono posee un comportamiento de rotura frágil. Esto implica que la capacidad de absorción de energía del PEEK reforzado durante el impacto es baja, ya que se fractura con escasa deformación, a diferencia del PEEK sin reforzar. Esto se ve reflejado en un menor área bajo las curvas fuerza-tiempo, indicador de comportamiento frágil.

### 7.3.2 Curvas Fuerza-Desplazamiento

Varios investigadores (Kwon et al. 1993, Wardle et al. 1998, Skoblom et al. 1988 y Lagace et al. 1988) emplearon las curvas fuerza-desplazamiento para comparar respuestas estructurales en ensayos de impacto de baja energía. Estos autores citaron que las oscilaciones que presentan las curvas fuerza-desplazamiento se deben a caídas de carga debido al fallo de los materiales ensayados.

Este tipo de curvas, que muestran la fuerza de contacto frente a los desplazamientos, son útiles para obtener el valor de la energía absorbida por la placa durante los ensayos. La cantidad de energía absorbida en el impacto del percutor durante el ensayo en torre de caída corresponde al área delimitada por la curva fuerza-desplazamiento, así como la energía de impacto por unidad de volumen se corresponde por el área delimitada por las curva tensión-deformación.

En la Figura 147 se observa la curva fuerza-desplazamiento del PEEK y el PEEK reforzado para una energía de impacto de 11.25 J. En la Figura 148 se puede observar la curva fuerza-desplazamiento del PEEK y PEEK reforzado con fibra corta de carbono para una energía de impacto de 125 J. En la Figura 149 se representa la fuerza frente al desplazamiento del PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono para una energía de impacto de 175 J.

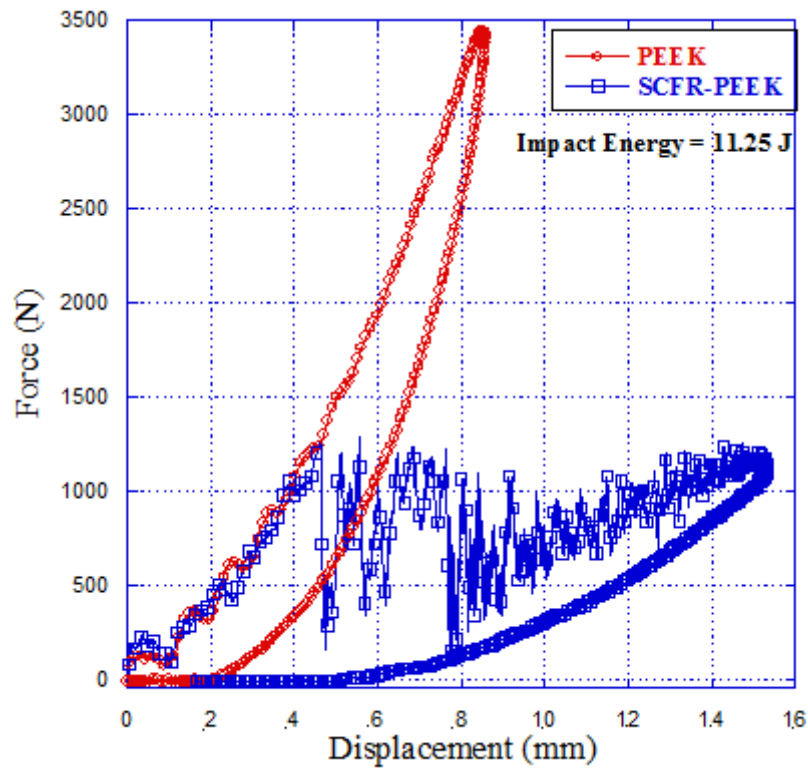


Figura 147 Comparación entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono en términos de fuerza/desplazamiento para una energía de impacto de 11,25 J.

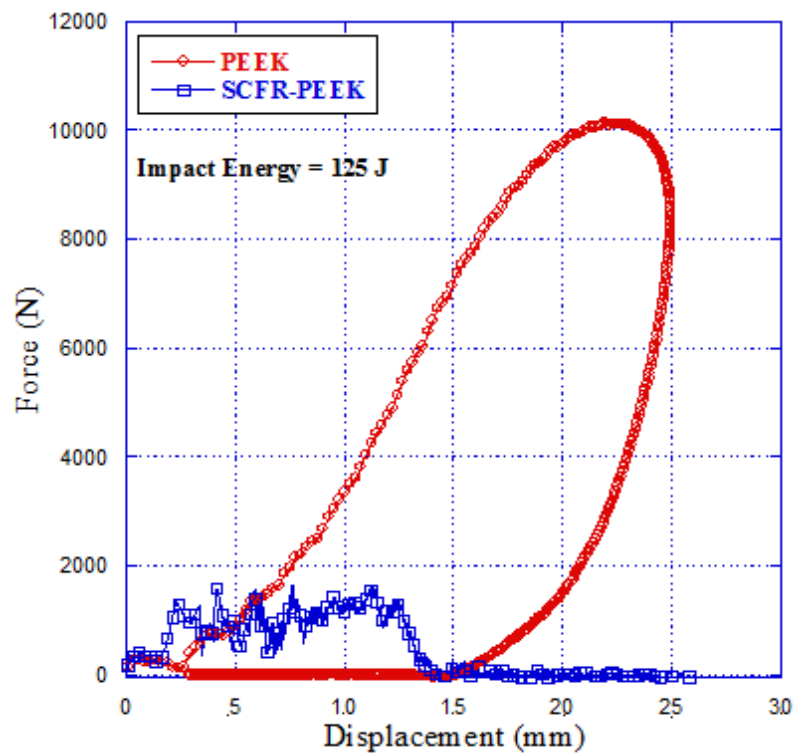


Figura 148 Comparación entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono en términos de fuerza/desplazamiento para una energía de impacto de 125 J.

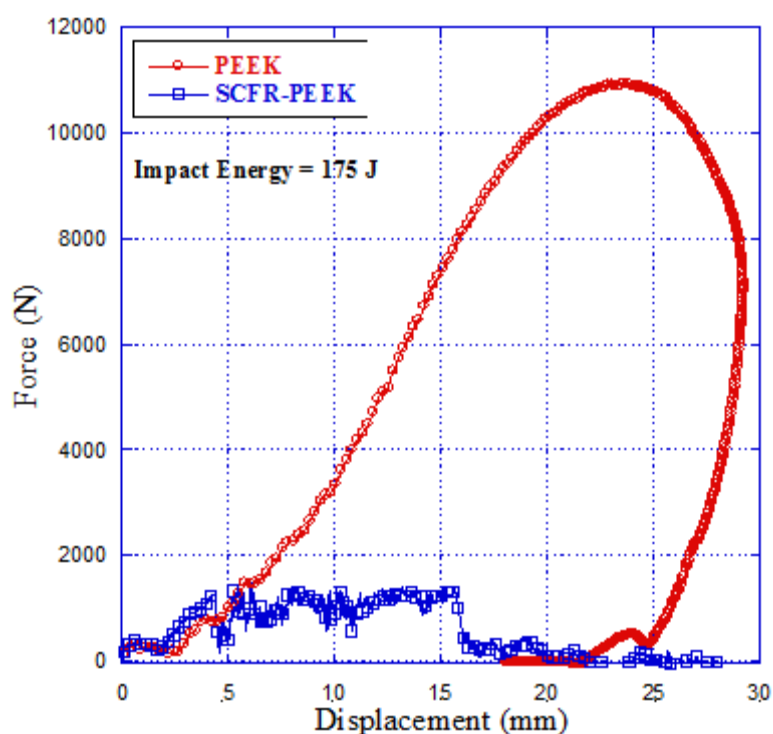


Figura 149 Comparación entre el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono en términos de fuerza/desplazamiento para una energía de impacto de 175 J.

En el caso del PEEK sin reforzar, se observa que a medida que aumenta la energía de impacto aplicada, aumenta el área bajo la curva fuerza-desplazamiento. Esto significa que la cantidad de energía absorbida por el PEEK durante el impacto aumenta al incrementar la energía de impacto. Los valores máximos de fuerza del PEEK para energías de impacto de 11.25, 125, 175 y 265 J han sido 3.49, 10.13, 10.94 y 11.05 kN respectivamente. El desplazamiento máximo del percutor en el ensayo del PEEK para energías de impacto de 11.25, 125 y 175 J ha sido 0.85, 2.49 y 2.91 mm respectivamente. La zona de la curva posterior al punto máximo de fuerza representa el máximo desplazamiento del percutor seguido por desplazamientos negativos que representan el rebote del percutor.

En los ensayos llevados a cabo con energías de impacto de 11.25, 130 y 175 J, el percutor no perforó las placas de PEEK; en el ensayo de 265 J, el percutor alcanzó la energía necesaria para deformar hasta la rotura el material. La ausencia de una caída brusca de tensión en la curva fuerza-desplazamiento del PEEK a energías de impacto de 11.25, 125 y 175 J indica que no se ha producido el fallo del material durante el ensayo.

En el caso del PEEK reforzado con fibra corta, se observa un comportamiento frente a impacto distinto al del PEEK sin reforzar. La aparición de oscilaciones en la curva del PEEK-SCF corresponden a caídas de carga debido a los daños en el material ya que el daño en el material se indica mediante una respuesta irregular en la curva fuerza desplazamiento. En las curvas de PEEK-SCF se puede observar la misma tendencia de comportamiento anterior, ya que a medida que la energía de impacto aplicada se incrementa, aumenta la cantidad de energía absorbida. En el ensayo realizado a una energía de impacto de 11.25 J, el percutor no consiguió perforar

el PEEK reforzado y la gráfica el desplazamiento negativo corresponde al rebote del percutor. Los valores máximos de fuerza del PEEK-SCF para energías de impacto de 11.25, 125 y 175 J han sido 1.42, 1.62 y 1.48 kN respectivamente.

El comportamiento frágil del PEEK-SCF se ve reflejado en los bajos valores de carga soportados por el material hasta su rotura, lo que se traduce en una baja absorción de energía durante el impacto.

### 7.3.3 Curvas Energía-Tiempo

A partir de la integración numérica de la curva fuerza desplazamiento se ha podido calcular la curva de la energía durante los ensayos realizados. A continuación, se representan las curvas de la energía para las diferentes energías de impacto.

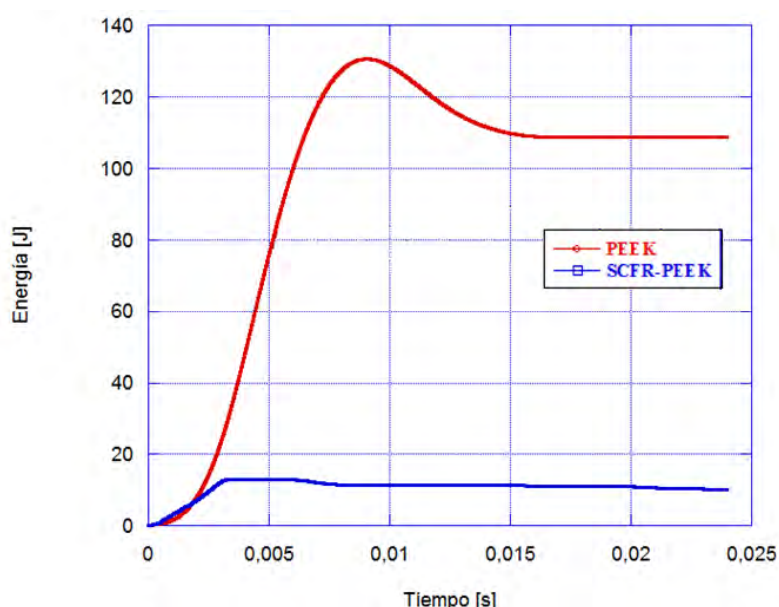


Figura 150 Representación de la energía frente al tiempo para el PEEK y el PEEK-SCF a una energía de impacto de 125 J.

En el caso del PEEK sin reforzar, para las energías de impacto de 125 y 175 J (Figuras 150 y 151 respectivamente) se puede observar cómo la energía se incrementa hasta alcanzar un valor máximo que se corresponde con el de la energía de impacto. A partir de ese valor máximo, la energía tiende a disminuir hasta estabilizarse en un valor que se corresponde con la cantidad de energía absorbida por la probeta. Esta última caída de energía es debida a los procesos de daño que han tenido lugar durante el impacto.

Para la energía de impacto de 125 J, el PEEK reforzado consiguió absorber 10.17 J y el PEEK sin reforzar 108.89 J. Para la energía de impacto de 175 J, el PEEK sin reforzar absorbió 166.78 J y el PEEK reforzado 13.15 J.

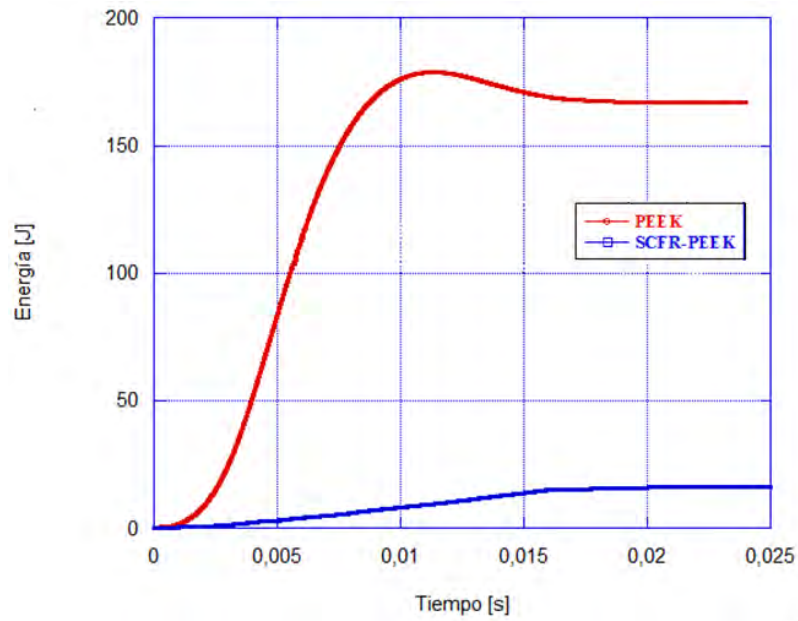


Figura 151 Representación de la energía frente al tiempo para el PEEK y el PEEK-SCF a una energía de impacto de 175 J.

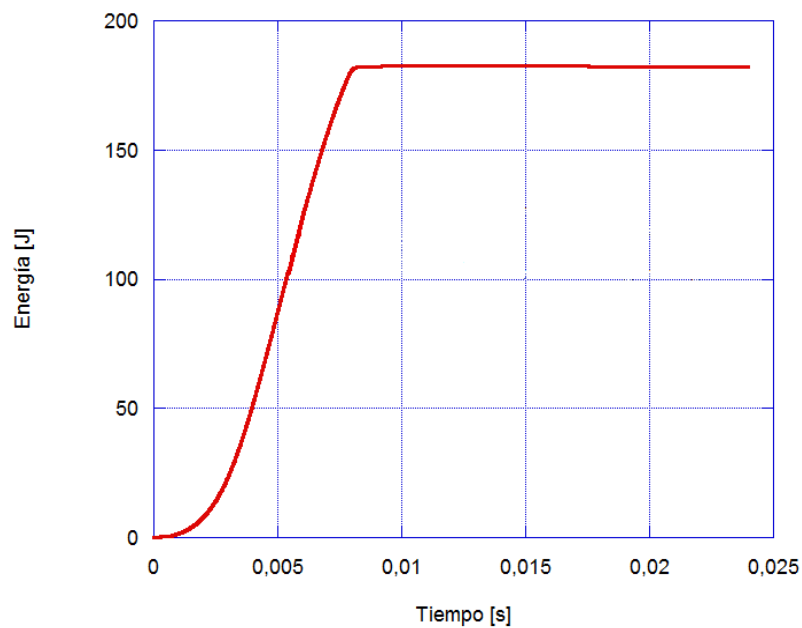


Figura 152 Representación de la energía frente al tiempo para el PEEK a 265 J.

En el caso de rotura de la placa, (PEEK reforzado a 125 y 175 J, PEEK sin reforzar a 265 J) la curva adquiere una tendencia horizontal tras superar la máxima energía. Esta línea horizontal de energía representa que toda la energía ha sido absorbida en el proceso de deformación y rotura del material.

### 7.3.4 Modos de fallo

Las Figuras 153 -158 muestran el proceso de impacto para las diferentes energías de impacto en los dos materiales ensayados.

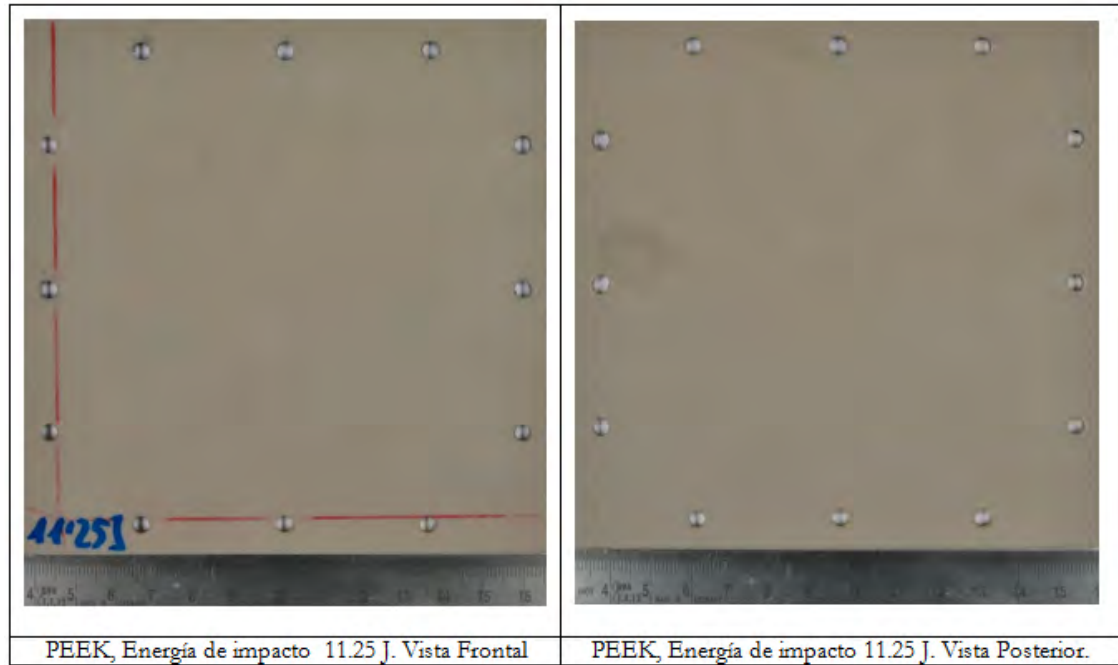


Figura 153 Vista frontal y trasera de la placa de PEEK ensayada a una energía de impacto de 11.25 J

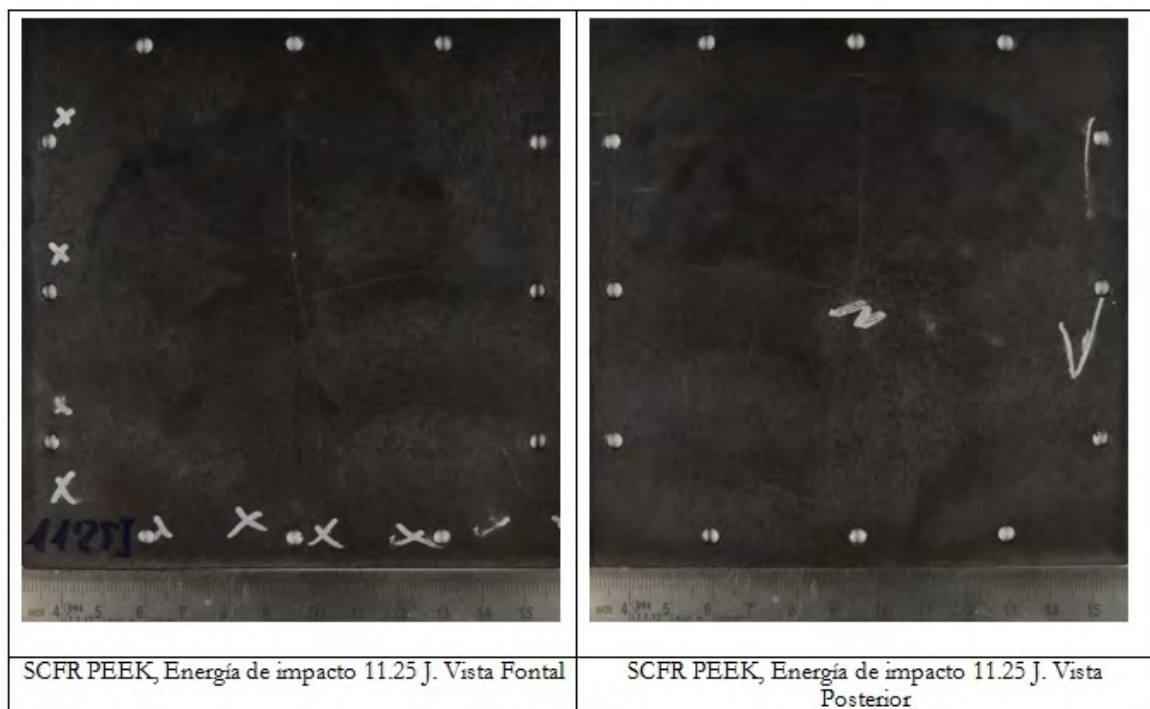


Figura 154 Vista frontal y trasera de la placa de PEEK-SCF ensayada a una energía de impacto de 11.25 J.



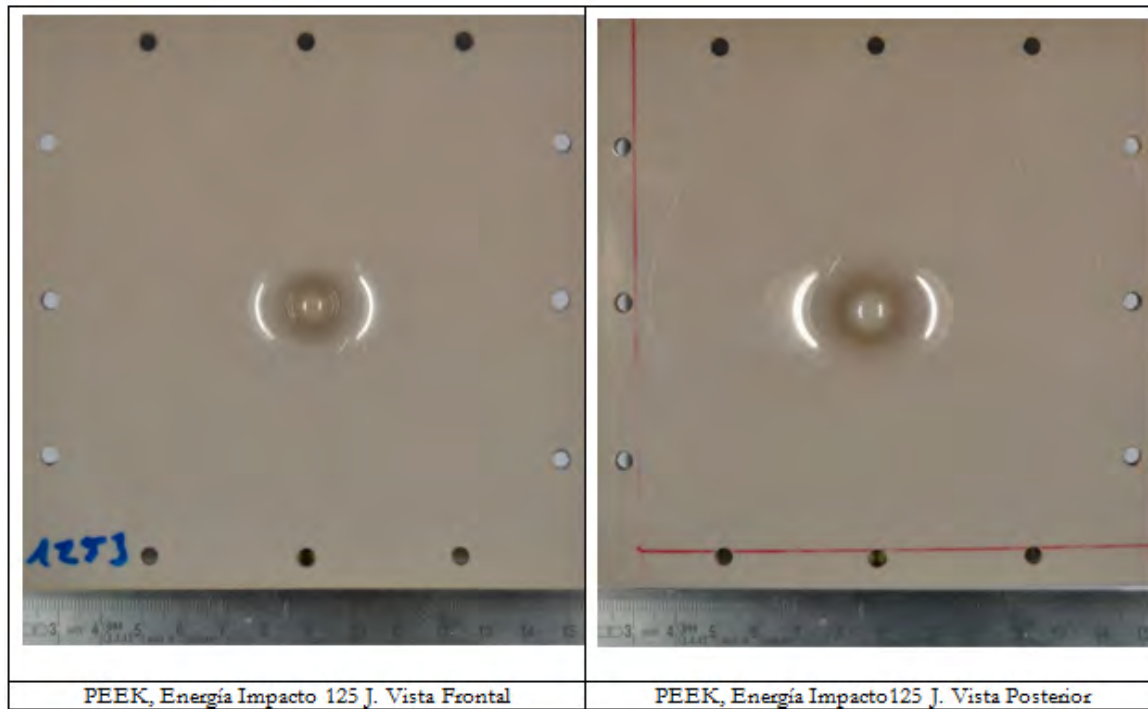


Figura 155 Vista frontal y trasera de la placa de PEEK ensayada a una energía de impacto de 125 J.

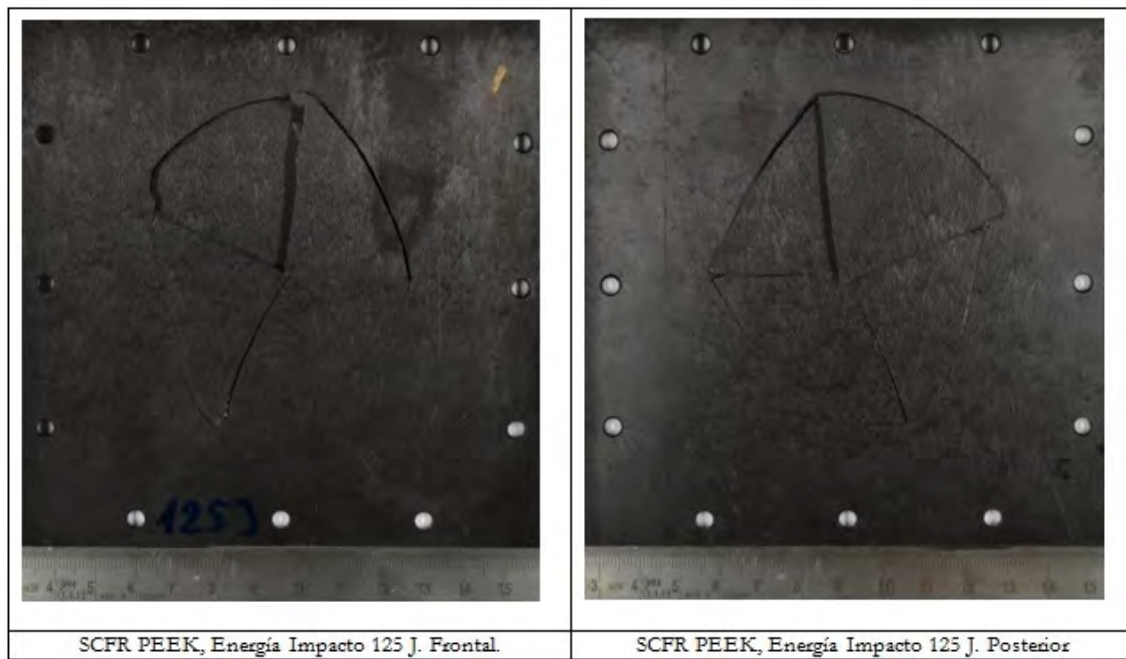


Figura 156 Vista frontal y posterior de un placa de PEEK-SCF ensayada a una energía de impacto de 125 J



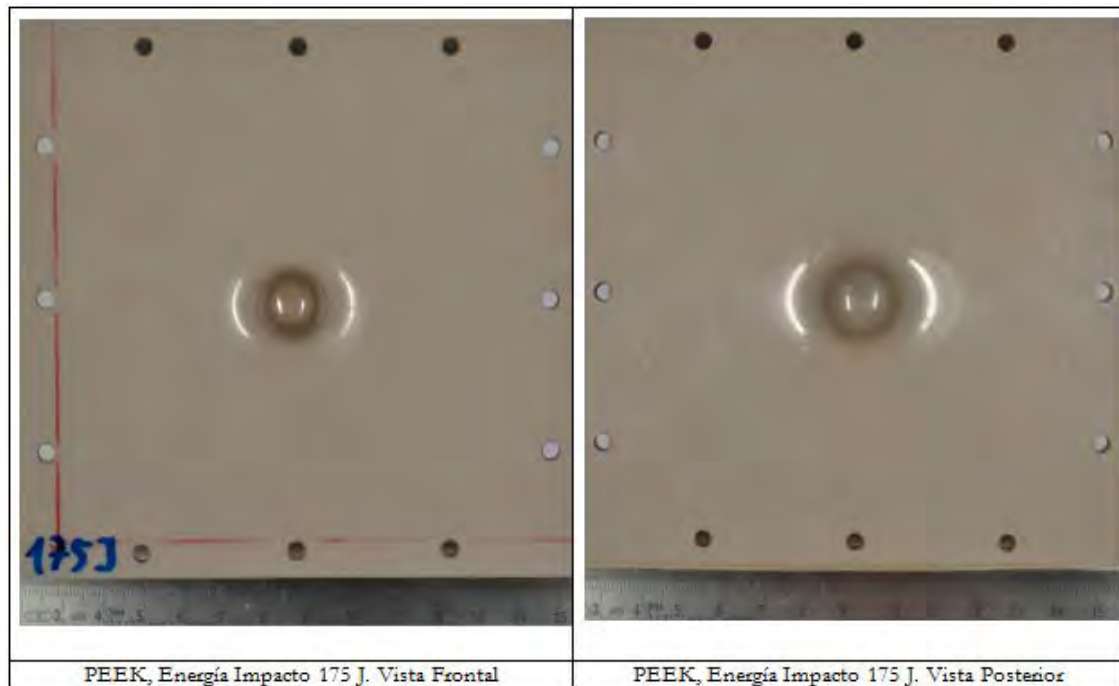


Figura 157 Vista frontal y posterior de la placa de PEEK ensayada a una energía de impacto de 175 J.

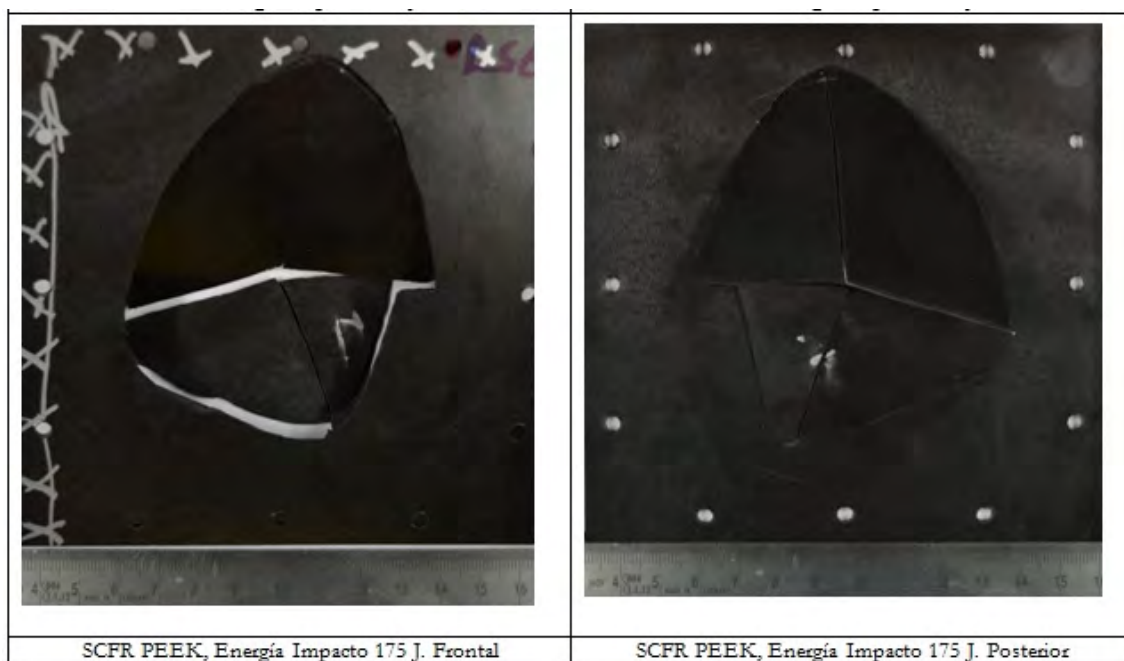


Figura 158 Vista frontal y trasera de una placa de PEEK-SCF ensayada a una energía de impacto de 175 J.

Como puede apreciarse en las Figuras 153-158, el modo de fallo del PEEK sin reforzar es claramente diferente del PEEK reforzado con fibra corta. El modo de rotura del PEEK-SCF está

caracterizado por una pequeña absorción de energía debido a los bajos valores de deflexión que puede soportar sin romper. La zona de daño del PEEK-SCF posee una geometría elíptica cuyos semiejes actúan como dirección principal de grietas de propagación. La principal dirección de propagación de la grieta coincide con la dirección principal de flujo de moldeo. Una vez que la inestabilidad se ha formado en la superficie del compuesto reforzado, se requiere una cantidad muy pequeña de energía para perforar la placa. Debido a la naturaleza frágil del PEEK-SCF, el material se fractura con escasa deformación, absorbiendo poca energía durante el proceso. Además, la longitud de las grietas en el PEEK-SCF es mayor a menores energías de impacto (Figura 154). La propagación de las fisuras que tienen origen en la matriz se deben a una insuficiencia de la tensión de cortadura de la matriz, provocando un fallo cohesivo.

A todas las energías de impacto ensayadas, se pudo apreciar un proceso dúctil del PEEK, acompañado de una elevada absorción de energía, sin evidencias de rotura frágil. Además, se ha demostrado que el PEEK sin reforzar muestra una capacidad de absorción de energía para fenómenos de impacto múltiple debido a su daño dúctil localizado [163].

El proceso de rotura del PEEK es una competición entre un proceso de daño local causado por el impacto del proyectil y un proceso de flexión global de la placa. El fallo de la placa de PEEK se debe a un proceso de daño local. La iniciación de la grieta se produce en la parte inferior del ovoide deformado. La rotura dúctil del PEEK se ha producido en forma de pétalo sin formación de tapón de salida, frecuentemente observado en metales impactados con proyectiles esféricos o semiesféricos.

Comparando el PEEK con el PEEK reforzado, se puede apreciar el ensanchamiento del agujero al ser atravesado por el percutor seguido de una etapa que tiende a cerrarlo. Se puede también observar una deflexión local sin flexión global de la placa. La deformación plástica se confina en una zona cercana a la región de impacto, con un valor máximo de dos veces el diámetro del percutor.

### 7.3.5 Análisis C-SCAN

Para determinar la extensión del daño, los especímenes de PEEK y PEEK reforzado con fibra corta de carbono ensayados a energías de impacto de 11.25 y 125 J han sido analizados después de ser impactados. Se ha empleado un método ultrasónico de C-SCAN, (técnica ultrasónica basada en la atenuación de ondas elásticas que atraviesan discontinuidades de un medio continuo) a partir de un equipo de inspección ultrasónica no-destructiva Tecnitest. Mediante un proceso computacional ha sido posible obtener imágenes representativas de la extensión del daño del PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta.

En la Figura 159 se puede apreciar el mecanismo de fallo del PEEK sin reforzar. El análisis C-SCAN muestra que el PEEK sin reforzar experimenta un proceso de daño dúctil localizado en el centro de la placa, caracterizado por una elevada absorción de energía. La extensión del daño se incrementa conforme aumenta la energía de impacto ( $0.78 \text{ cm}^2$  a 11.25 J y  $3.14 \text{ cm}^2$  a 125 J) y la deformación plástica queda confinada en una región cercana a la zona de impacto.

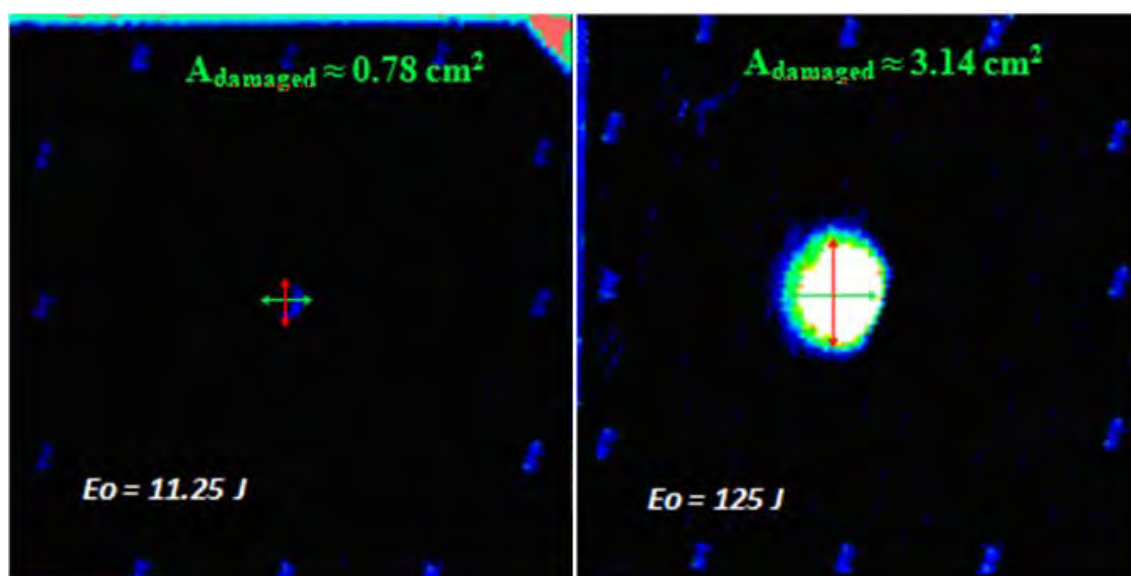


Figura 159 Imágenes C-SCAN de las muestras de PEEK ensayadas a una energía de impacto de 11.25 J (izquierda) y 125 J (derecha).

En la Figura 160 se muestran las imágenes C-SCAN del PEEK reforzado con fibra corta de carbono ensayado a energías de impacto de 11.25 y 125 J. En la placa de PEEK-SCF impactada a 11.25 J, el fallo está caracterizado por una pequeña absorción de energía que se emplea en iniciar las grietas de propagación (perpendiculares entre sí) y las bandas de cortadura. Conforme la energía de impacto aumenta, disminuye la extensión de las fisuras de propagación y el área de extensión del daño (56.74 cm<sup>2</sup> a 11.25 J y 40.84 cm<sup>2</sup> a 125 J). En la placa de PEEK-SCF impactada a 125 J, la energía de impacto ha sido mayor que la energía crítica de rotura del material y se ha producido un fallo catastrófico. Una vez que se ha producido la inestabilidad, se requiere muy poca cantidad de energía para perforar la placa.

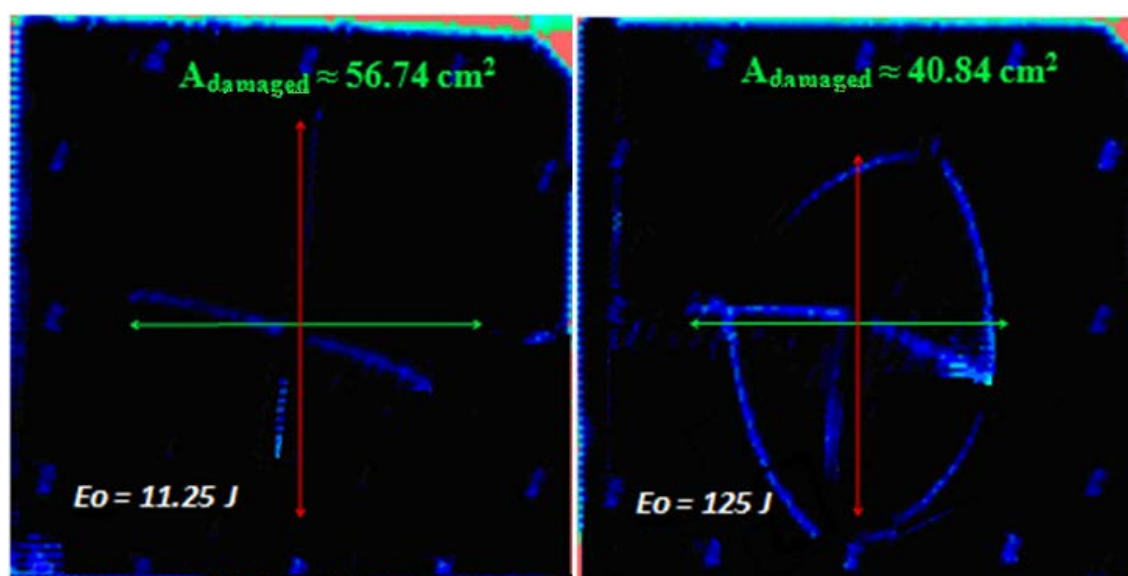


Figura 160 Imágenes C-SCAN de las muestras de PEEK-SCF ensayadas a una energía de impacto de 11.25 J (izquierda) y 125 J (derecha)

## CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

En este trabajo se ha llevado a cabo una exhaustiva búsqueda bibliográfica relativa a comportamiento mecánico del PEEK y en él se recogen las principales aportaciones acerca de este material de las tres últimas décadas.

Se ha estudiado la influencia que posee el refuerzo de fibra corta en el comportamiento de la matriz de PEEK con respecto al PEEK sin reforzar en ensayos estáticos y frente a impacto. Para ello se han llevado a cabo ensayos estáticos de tracción, compresión y flexión así como dinámicos de alta velocidad y baja velocidad utilizando un cañón de gas y una torre de caída de peso respectivamente.

En los experimentos de alta velocidad en cañón de gas, el PEEK ha demostrado una mayor eficiencia en el rango de energía cinética considerado (21 J hasta 131 J) ya que posee una mayor capacidad para absorber energía de impacto e impedir el daño por rotura independientemente de la velocidad de impacto. Durante los experimentos, el PEEK mostró un comportamiento dúctil antes altas velocidades de deformación sin evidencia de rotura frágil y se pudo apreciar un oscurecimiento en las zonas altamente deformadas. Una de las razones de la gran capacidad del PEEK de absorber energía es la deformación adiabática que experimenta a elevadas velocidades de deformación en la que están presentes altos valores de deformación.

Para todas las velocidades de impacto consideradas, el PEEK reforzado con fibra corta de carbono mostró un comportamiento frágil. La extensión del daño en las placas de PEEK reforzado disminuye al incrementar la velocidad de impacto debido a la localización del daño. La capacidad de absorción de energía del compuesto reforzado es menor que la matriz de PEEK sin reforzar debido a que la adición de fibras disminuye la ductilidad del material y en consecuencia, la capacidad de absorción de energía. Se ha comprobado que la respuesta dinámica del PEEK está altamente influenciada por las propiedades de la matriz debido a su naturaleza semicristalina.

El límite balístico del PEEK resultó ser 265 m/s mientras que el del PEEK reforzado con fibra corta de carbono 177 m/s.

Los análisis C-SCAN del PEEK impactado a alta velocidad han evidenciado un comportamiento completamente dúctil con una región de daño muy localizada en torno a la zona de impacto, sobre todo en el caso de impactos múltiples. Los análisis de C-SCAN de PEEK-SCF muestran que el material experimenta un modo de rotura frágil basado en dos zonas de daño cuyo área disminuye al incrementar la velocidad de impacto debido a la aparición de un daño mucho más localizado.

En los ensayos experimentales de baja velocidad efectuados en torre de caída de peso para evaluar el comportamiento frente a impacto en condiciones intermedias entre los ensayos estáticos y los ensayos dinámicos de alta velocidad, se ha podido apreciar un proceso dúctil del PEEK en todas las energías de impacto, acompañado de una elevada absorción de energía sin evidencias de rotura frágil. En el rango de energías de impacto analizadas, también se observa que la fuerza máxima, el desplazamiento y la energía absorbida por el PEEK se incrementan conforme aumenta la energía de impacto. El proceso de rotura del PEEK a bajas energías de impacto es una competición entre un proceso de daño local causado por el impacto del

proyectil y un proceso de flexión global de la placa. A partir de las observaciones realizadas se ha observado que el fallo de la placa de PEEK se debe a un proceso de daño local y la rotura dúctil se produce en forma de pétalo.

En el caso del PEEK reforzado con fibra corta impactado a bajas velocidades, se observa un comportamiento frente a impacto distinto al del PEEK sin reforzar. La aparición de oscilaciones en la curva fuerza-desplazamiento del PEEK-SCF corresponden a caídas de carga debido a los daños en el material.

El comportamiento frágil del PEEK-SCF se ve reflejado en los bajos valores de carga soportados por el material hasta su rotura, lo que se traduce en una baja absorción de energía durante el impacto. En el rango de energías ensayadas en impactos de baja velocidad, el PEEK únicamente se fracturó a una energía de impacto de 265 J mientras que el PEEK reforzado con fibra corta de carbono experimentó un fallo catastrófico en todas las energías a excepción de 11.25 J. A partir de los resultados obtenidos en el ensayo de impacto de baja velocidad se puede afirmar que la energía absorbida por el PEEK es superior a la del PEEK-SCF en el rango de energías de impacto ensayadas.

La evolución de la tensión del PEEK sin reforzar observada durante los experimentos estáticos de tracción y compresión es básicamente la reportada en polímeros dúctiles semicristalinos. Respecto al PEEK reforzado con fibra corta de carbono, se cumple la tendencia general al reforzar una matriz polimérica con fibras: la curva tensión-deformación se vuelve más elevada y corta conforme se incrementa el volumen de las fibras en la matriz. Esto implica que tanto la rigidez como la resistencia a tracción del material son incrementadas con respecto al PEEK (685 y 120% respectivamente), a expensas de la ductilidad y la capacidad de absorción de energía. La mayor adhesión de las fibras de carbono a la matriz termoplástica con respecto a otro tipo de fibras de refuerzo como la de vidrio mejora la ductilidad y capacidad de transferencia de carga entre las fibras y la matriz. El PEEK ofrece mejores propiedades interfaciales a las fibras de carbono que cualquier otro termoplástico y en consecuencia, los compuestos de PEEK reforzado con fibra de carbono son más resistentes que cualquier otro termoplástico reforzado. Las buenas propiedades interfaciales del PEEK-fibra de carbono mejoran las propiedades específicas del compuesto y la capacidad de absorción de energía en fenómenos de impacto.

A partir de los resultados de los ensayos estáticos de tracción y compresión se han obtenido las propiedades mecánicas del PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono. El módulo de elasticidad del PEEK ha sido de 3.5 GPa y el límite de elasticidad 95 MPa, resultados que muestran gran similitud con lo encontrado en la literatura para el mismo material en idénticas condiciones de ensayo.

Las propiedades del PEEK reforzado con fibra corta se han obtenido en especímenes cortados en dirección transversal y longitudinal a la dirección principal de moldeo para evaluar su comportamiento anisótropo. Las propiedades en la dirección principal de moldeo (módulo de elasticidad, tensión de rotura y elongación de rotura) en tracción y compresión han sido mayores que las propiedades de las probetas cortadas en dirección perpendicular a la longitud principal de moldeo. Esto se debe a que las fibras cortas se introducen normalmente con una orientación aleatoria, pero el proceso de moldeo por inyección induce una orientación

preferente a las fibras en la dirección de moldeo que proporcionan una mayor resistencia en esa dirección. Por el contrario, la capacidad para soportar cargas en dirección transversal a la dirección de moldeo es notablemente inferior ya que las fibras en esa orientación penalizan la resistencia. Tensiones secundarias en la dirección transversal o tensiones imprevistas debido a la aplicación de carga en una dirección débil pueden causar fácilmente rotura del material. Analizando las curvas de tracción y compresión del PEEK y el PEEK-SCF debe señalarse que el límite de elasticidad y el módulo de elasticidad presentan valores más bajos a tracción que a compresión.

Se han comparado los resultados experimentales con los calculados a partir de los modelos teóricos de resistencia y módulo de materiales compuestos reforzados con fibra corta. De entre todos los modelos, los valores del módulo de elasticidad predichos por los modelos de Tsai-Pagano y Christensen-Waals muestran una elevada correlación con los resultados experimentales obtenidos del PEEK reforzado con fibra corta.

Los resultados de los modelos teóricos de resistencia a tracción muestran poca correlación con los resultados experimentales calculados. Sin embargo, los modelos de resistencia de Piggot, Hori y Onogi y Curtis et al. muestran unos resultados acordes a lo evidenciado experimentalmente del PEEK reforzado con fibra corta de carbono.

Esta disparidad en los resultados de la resistencia a tracción se debe a factores en el proceso de fabricación del material reforzado como la distribución de fibras, huecos, propiedades en la interfase fibra/matriz y orientación de las fibras.

A partir de las curvas fuerza-desplazamiento obtenidos en los ensayos de flexión en tres puntos realizados en el PEEK y el PEEK reforzado con fibra corta de carbono, el PEEK se mantuvo en régimen elástico sin alcanzar condiciones plásticas ni de rotura debido a su ductilidad mientras que las probetas de PEEK-SCF rompieron a una deflexión promedio de 14.75 mm.

La curva fuerza/desplazamiento del PEEK-SCF implica que el material posee un comportamiento frágil sin ninguna etapa de propagación de la fractura a temperatura ambiente.. La adición de fibras a la matriz de PEEK aumenta tanto la resistencia de flexión (159.5 MPa PEEK sin reforzar, 189.7 MPa PEEK reforzado) como el módulo de flexión (4.1 GPa PEEK sin reforzar, 13.7 GPa PEEK reforzado) a expensas de la disminución de la deflexión de rotura.

La secuencia de fallo del PEEK-SCF ensayado a flexión se inicia con la grieta de compresión en la cara superior; la concentración de tensiones bajo la cabeza de carga y la tensión máxima de cortadura inducen la formación de una grieta de cortadura superior que frena la propagación de la grieta de compresión. Cuando la fisura de tracción se inicia en el lado inferior y avanza hasta converger con la grieta de cortadura inferior cerca de la región central del material se produce el fallo catastrófico del PEEK reforzado con fibra corta, reflejado en la caída súbita de carga en las curvas fuerza-desplazamiento.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta dependen de varios parámetros microestructurales como la longitud de las fibras, la fracción de volumen de fibras, la orientación de las fibras, la resistencia interfacial

fibra/matriz y características como el grado de cristalinidad que dependen de la geometría y temperatura del molde en el proceso de fabricación.

Los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta de orientación aleatoria no pueden competir en rigidez y resistencia con compuestos reforzados con fibra larga unidireccional. Esta desventaja, sin embargo, se ve compensada con el hecho de que los compuestos de fibra corta pueden ser fabricados con métodos de procesamiento de termoplásticos comunes, elevando la rapidez de procesado y minimizando los costes. Estos métodos incluyen el moldeo por inyección o extrusión, lo que convierte a los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra corta, y muy especialmente al PEEK-SCF, en materiales con elevado potencial para aplicaciones en diversos sectores como el aeronáutico, biomédico el industrial.

El PEEK reforzado con fibra mejora las propiedades mecánicas del PEEK sin reforzar en términos de rigidez y resistencia a expensas una notable reducción de la ductilidad y capacidad de absorción de energía. Los resultados de los ensayos estáticos y dinámicos obtenidos en este trabajo perfilan al PEEK como un candidato idóneo como material de matriz en materiales compuestos para aplicaciones de impacto, implantes médicos o elementos estructurales en diversos campos de aplicación como el aeronáutico gracias a su gran capacidad de absorción de energía.

Las siguientes líneas de trabajo complementarían la investigación realizada en este trabajo fin de grado:

- Modelización numérica de un modelo para el PEEK reforzado con fibra corta con distribución compleja de fibras utilizando la subrutina VUMAT implementada en ABAQUS-Explicit que sea capaz de simular el comportamiento de la interacción entre las fibras y la matriz, ya que esta interacción gobierna la transferencia de carga entre las fibras y la matriz así como los principales mecanismos de fractura y daño.
- Estudiar la influencia de la temperatura en las propiedades de impacto del PEEK y el PEEK-SCF, debido a que el calentamiento adiabático, asociado a la naturaleza dinámica de los procesos de impacto puede inducir una rápida cristalización del PEEK a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea y modificar su respuesta frente a cargas impulsivas a alta y baja velocidad.
- Evaluar la resistencia residual mediante ensayos de compresión después de impacto.
- Extender el trabajo experimental desarrollado, ampliando el rango de energías de impacto para el PEEK y el PEEK-SCF para el estudio del comportamiento en impacto de hipervelocidad para aplicaciones espaciales, aprovechando el carácter inerte del PEEK.
- Estudiar los nuevos métodos de fabricación y conceptos que ayuden a reducir los costes y explotar las propiedades únicas de los materiales compuestos de matriz termoplástica que incluyen la producción automática de materiales compuestos, fabricación sin autoclave, fabricación híbrida de multi materiales compuestos y curado acelerado acorde a la directiva europea H2020.

## BIBLIOGRAFÍA

- 
- [1] Crawford, R.J., *Plastics Engineering*. 2nd edition, Pergamon Press. (1987) .
  - [2] Gonzalez-López, S., *Ecuaciones constitutivas de materiales termoviscoplasticos. Aplicación a un polímero de uso estructural*. Dirigida por José Antonio Loya Lorenzo. Universidad Carlos III de Madrid, (2014).
  - [3] Agarwal, B. D., Broutman, L.J., *Analysis and performance of fiber composites*, 2nd edition, Wiley Interscience publication (1990).
  - [4] Blanco, F., *Materiales no metálicos, Resistencia de Polímeros*, Universidad de Oviedo [en línea] [fecha de consulta 20 marzo 2015]. Disponible en:  
<<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion14.ResistenciaPolimeros.pdf>>
  - [5] Seymour, R.B., Carraher, C.E., *Introducción a la química de los polímeros*, Reverte. (1995).
  - [6] *Material Selection Chart* [en línea] [fecha de consulta: 11 abril 2015], Disponible en:  
< [http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive\\_charts/default.html](http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/default.html)>
  - [7] Richeton, J., Ahzi, S., Vecchio, K.S., Jiang F.C., Adharapurapu, R.R., Modeling and validation of the large deformation inelastic response of amorphous polymers over a wide range of temperatures and strain rates, *International Journal of Solids and Structures*, 44 (2007), 7938-7954.
  - [8] Mesa Rueda, J.L., *Materiales compuestos*, Curso de Química Inorgánica, Universidad del país Vasco [en línea][fecha de consulta: 7 abril 2015]. Disponible en  
<[http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA\\_8\\_001.pdf](http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA_8_001.pdf)>
  - [9] McAinsh, J., The reinforcement of polysulphones and other thermoplastics with continous carbon fibre, BPF 8th International Reinforced Plastics Conference, (1972).
  - [10] Lind, D.J., Coffey, V.J., A method of manufacturing composite material, British Patent 1 485 586 (1977).
  - [11] Phillips, L.N., "The properties of carbon fibre reinforced thermoplastics moulded by the fibre stacking method", RAE Technical Report 76140; Fabrication of Reinforced Thermoplastics by Means of the Film Stacking Technique, HSMO, London, (1980).
  - [12] Hogan, P.A., The production and uses of film stacked composites for the aerospace industry, SAMPE Conference (1980).
  - [13] Hoggatt, J.T., Thermoplastic Resin Composites, 20th National SAMPE Conference (1975).
  - [14] Turton, N., McAinsh, J., Thermoplastic Compositions, US Patent 3 785 916 (1974).



- [15] Johnston, N.J., O'Brien, T.K., Morris D.H., Simonds R.A., "Interlaminar Fracture Toughness of Composites II: Refinement of the Edge Delamination Test and Application to Thermoplastics", 20th National SAMPE Symposium, pp. 502-517 (1983).
- [16] Goodman, K.E., Loos, A.R., "Thermoplastic Prepreg Manufacture", American Society For Composite Materials, 4th Tech. Conf., pp. 746-754, Technomic, (1989).
- [17] Leach, D.C., Cogswell, F.N., Nield, E., "High Temperature Performance of Thermoplastic Aromatic Polymer Composites", 31st National SAMPE Symposium, pp. 434-448. (1986).
- [18] Naval Technology [en línea] [fecha de consulta: 15 abril 2015], Disponible en: <<http://www.naval-technology.com/projects/visby/visby2.html>>
- [19] The Boeing Company [en línea] [fecha de consulta: 12 abril 2015] <<http://www.boeing.com/>>
- [20] David, L., SpaceShipOne gets federal go-ahead, NBC News [en línea] [fecha de consulta: 10 mayo 2015], Disponible en: <[http://www.nbcnews.com/id/4686400/ns/technology\\_and\\_science-space/#.VYPVNPntmko](http://www.nbcnews.com/id/4686400/ns/technology_and_science-space/#.VYPVNPntmko)>
- [21] De, S.K., White J.R., "Short fibre-polymer composites", Woodhead Publishing Limited. (1996).
- [22] Folkes, M.J., Short Fibre Reinforced Thermoplastics, Research Studies Press/Wiley Chichester/New York. (1982).
- [23] Franzen, B., Klason, C., Kubat, J., Kitano, T., Composites, 20 (1989), 65.
- [24] Mandell, J.F., Huang, D.D., McGarry, F.J., Short Fibre Reinforced Composite Materials, ASTM STP, vol 772, Ed B A Sanders, ASTM, Philadelphia (1982), 33.
- [25] Shortall, J.B., Pennington, D., Journal of Rubber Processing and Applications, 2 (1989), 33.
- [26] Hull, D., An Introduction to Composite Materials, Cambridge University Press (1981).
- [27] Gordon, J.E., The New Science of Strong Materials, Penguin Books. (1976).
- [28] Wawner, F.E., "Boron Filaments", in L. Bortman and R. Kvock (eds.), Modern Composite Materials, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass. (1967).
- [29] Donnet, J.B., Bansal, R.G., Carbon Fibres, International Fibre Science and Technology Marcel Dekker Inc. NY. (1984).
- [30] Pape, P.G., Plueddemann, E.P., Journal of Adhesion Science Technology, 5 (1991), 831.
- [31] Bright, P.F., Crowson, R.J., Folkes, M.J., Journal of Materials Science, 13 (1978), 2497.
- [32] Akay, M., Barkley, D., Journal of Materials Science, 26 (1991), 2731.

- [33] Callister, W.D., Introducción a la ingeniería de los materiales, Reverté, 1996.
- [34] Van Hartingsvelt, E.A.A., Van Aarsten, J.J., Polymer, 30 (1989), 1884.
- [35] Mandell J.F., Huang, D.D., McGarry F.J., Short Fibre Reinforced Composite Materials, ASTM STP, vol 772, Ed BA Sanders, ASTM Philadelphia (1982), 3.
- [36] Moloneg, A.C., Kausch, H.H., Kaiser, T., Journal of Materials Science, 22 (1987), 381.
- [37] Amdouni, N., Sautereau, H., Gerard, J.F., Fernagut, F., Coulon, G., Lefebve, J.M., Journal of Materials Science, 25 (1990), 1435
- [38] Lange, F.F., Radford, K.C., Journal of Materials Science , 6 (1971), 1197.
- [39] Evans, A.G., Phil. Mag., 26 (1972), 1327.
- [40] Green, D.J., Nicholson, P.S., Embury, J.D., Journal of Materials Science, 14 (1979), 1657.
- [41] Orowan, E., in Proceedings of Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys Institute of Metals, (1948), 451.
- [42] Young, R.J., Structure Adhesive, edited by A.J. Kinloch, Elsevier, London, (1986), Ch.6.
- [43] Yamini, S., Young, R.J., Journal of Materials Science, 15 (1980), 1814.
- [44] Gupta V.B., Mittal, R.K., Malti Goel, Composites Science and Technology, 37 (1990). 353.
- [45] Hine, P.J., Brew, B., Duckett, R.A., Ward, I.M., Composites Science and Technology, 40 (1991), 47.
- [46] Lin, G.M., Lai, J.K.L., Journal of Materials Science, 28 (1993), 5240.
- [47] Leung, C.K.Y., Li, V.C., Composites, 21 (1990), 305.
- [48] Piggott, M.R., Load Bearing Fibre Composites, Pergamon, Oxford (1980).
- [49] Cox, H.L., British Journal of applied Physics, 3 (1952), 72.
- [50] O'Donnell, B., White, J.R., Journal of Rubber Processing and Applications, 22 (1994), 69.
- [51] Brody, H., Ward, I.M., Polymer Engineering Science, 11 (1971), 139.
- [52] Halpin, J.C., Tsai, S.C., Effects on environmental factors on composite materials, (1969).
- [53] Piggot, M.R., Load Bearing Fiber Composites, Pergamon Press, (1980).
- [54] Lavengood, R.F., Goettler, L.A., (1987), Contract Report, ONR/ARPA, Contract NOO14-67-C-0218.

- [55] Tsai, S.W., Pagano, N.J., Composite Materials Workshop, Edited by Tsai, Halpin and Pagano, Technomic Publishing Co., Lancaster, Pa, 233, (1968).
- [56] Christensen, R.M., Waals, F.M., Effective Stiffness on Randomly Oriented Fiber Composites, Journal of Composite Materials, 6 (1972), 518-532.
- [57] Hill, R., Theory of Mechanical Properties of Fiber-Strength Materials: I Elastic Behaviour, Journal of Mechanics and Physics of Solids, 13 (1964), 199.
- [58] Hashin, Z., The elastic moduli of heterogeneous materials, Journal of Applied Mechanics, 29 (1962), 143-157.
- [59] Kelly, A., Tyson, W.R., Journal of Mechanics and Physics of Solids, 13 (1965), 329.
- [60] Vinson, J.R., Chou, T.W., Composite Materials and their use in structures, Elsevier Applied Science, London, (1975).
- [61] Curtis, P.T., Bader, M.G., Bailey, J.E., The stiffness and strength of polyamide Thermoplastic Reinforced with Glass and Carbon Fibers, Journal of Materials Science, 13 (1978), 377-390.
- [62] Fukuda, H., Chou, T.W., A probabilistic theory for the strength of short fiber composites, Journal of Materials Science, 16 (1981), 1088-1096.
- [63] Hahn, H.T., On approximations for strength of random fiber composites, Journal of Composite Materials, 9 (1975), 316-326.
- [64] Chen, P.E., Strength Properties of Discontinuous Fiber Composites, Polymer Engineering Science, 11 (1971), 51-56.
- [65] Kardos, J.L., Structure property relations for short fiber reinforced plastics, Divisional technical meeting, Engineering Properties and Structure Division, SPE, Akron, Ohio, October 7-8, (1975).
- [66] Lavengood, R.E., Polymer Engineering Science, 12, (1972), 48.
- [67] Chen, P.E., Polymer Engineering Science, 11 (1971), 51.
- [68] Lees, J.K., Polymer Engineering Science, 8 (1968), 195.
- [69] Fakirov, S., Fakirova, C., Polymer Composites, 6; (1986), 41.
- [70] Hermans, P.H., Contributions to physics of cellulose fibre, Elsevier, Amstedam, (1946).
- [71] Zukas, J.A., Impact Dynamics, Wiley, (1982).
- [72] García-Castillo, S.K., Sánchez-Sáez, S., Barbero, E., Navarro, C. Response of preloaded laminate composite plates subject to high velocity impact. Journal de Physique IV; 134:1257,63, (2006).

- [73] Delfosse, D., Poursartip, A., Coxon, B.R. y Dost, E.F. Non-penetrating impact behaviour of CFRP at low and intermediate velocities. *Composite Materials: Fatigue and Fracture*, 5 (1995), 333-350
- [74] Cantwell W.J., Morton J. Impact perforation of carbon fibre reinforced plastic. *Composite Science Technology*; 38, (1990), 119-141.
- [75] Cantwell, W.J. y Morton, J., Comparison of the low and high velocity impact response of CFRP. *Composites*, 20, (1989), 545-551.
- [76] Morton, J., Godwin, E.W., Impact response on tough carbon fibre composites. *Composites Structures*, 1 (1989), 13
- [77] Mallick, P.K., *Fiber reinforced composites: materials, manufacturing and design*. CRC Press (2008).
- [78] Ramsteiner, F., Theysohn, R. Tensile and Impact strengths of unidirectional, short fibre reinforced thermoplastics (1979).
- [79] Rotem, A., Lifshitz, J.M., Longitudinal Strength of unidirectional fibrous composite under high rate of loading, SPI 26th annual technical conference, Washington D.C., (1971), Section 10-G.
- [80] Broutman, L.J., Rotem, A., Impact strength and toughness of fiber composite material, Foreign Object impact damage to composites, ASTM STP 568, American Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa, (1975), pp.144-133.
- [81] Zhu, J., Imam, A., Crane, R., Lozano, K., Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength, *Composite Science and Technology*, 67 (2001) 7-8.
- [82] Bowyer, W.H., Bader, M.G.; *Journal of Materials Science*, 7 (1972), 1315.
- [83] Jaekel D, MacDonald D, Kurtz S. Characterization of PEEK biomaterials using the small punch test, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 4, (2011), 1275–82.
- [84] Karger J, Friedrich K. Temperature and strain-rate effects on the fracture toughness of poly (ether ether ketone) and its short glass-fibre reinforced composite, *Polymer*, 27, (1989), 1753–60.
- [85] Hancox, N.L., Izod impact testing of carbon-fibre reinforced plastics, *Composites*, 3, (1971), 41.
- [86] Bader, M.G., Bailey, J.E., Bell, I., The effect of fibre matrix interface on impact and fracture properties of carbon – fibre reinforced epoxy resin composites, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 6, (1973), 572.
- [87] Yeung, P., Broutman, L.J., The effect of glass-resin interface strength on the impact strength of fiber reinforced plastics, *Polymer Engineering Science*, 18, (1978), 62

- [88] Nevin, G. Karsli, A., Aytac and Veli, D., Effects of initial fiber length and fiber length distribution on the properties of carbon fiber reinforced polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31 (2012), 1053.
- [89] Arias, A., Desarrollo y modelización del comportamiento frente a impacto de materiales compuestos de matriz polimérica y carga cerámica. Dirigida por Dr. D. Ramon Zaera Polo y Dr. D. Carlos Navarro Ugena. Universidad Carlos III de Madrid, (2002).
- [90] Brydson, J.A., *Plastics Materials*. Butterworth, London, (1999).
- [91] Cantwell, W.J., Morton, J., The impact resistance of composite materials-a review. *Composites*, 22 (1991), 5
- [92] Silverman, E., Effect of glass fiber length on the creep and impact resistance of reinforced thermoplastics. *Polymer Composites*, 8, 1, (1987).
- [93] Cogswell, F.N., *Thermoplastic Aromatic Polymer Composites: a study of the structure, processing and properties of carbon fibre reinforced polyetheretherketone and related materials*, Reed International Books, (1992).
- [94] Tecnología de los plásticos [en línea] [fecha de consulta: 25 marzo 2015] <<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/08/polieter-eter-cetona-peek.html>>
- [95] Díez Pascual, A.M., Desarrollo de nanocompuestos poliméricos basados en poli(éter éter cetona) y nanotubos de carbono [en línea] [fecha de consulta: 26 marzo 2015] <[http://www.iem.csic.es/seminarios/seminarios\\_13-14/seminario-FMM.pdf](http://www.iem.csic.es/seminarios/seminarios_13-14/seminario-FMM.pdf)>
- [96] Jones, D.P., Leach, D.C., Moore D.R., Mechanical Properties of poly(ether-etherketone) for engineering applications, Imperial Chemical Industries plc, Petrochemicals and Plastics Division, PO Box 90, Wilton, Middlesbrough TS6 8JE, UK.
- [97] Carlile, D.R., Leach D.C., Moore D.R., Zahlan N., Mechanical properties of the carbon fibre/PEEK Composite APC-2/AS4 for Structural Applications, ASTM Symposium on Advances in Thermoplastic Matrix Composite Materials, Bal Harbour Florida (1987).
- [98] Niinomi, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1 (2008), 30–42.
- [99] Rivard, CH, Rhalmi, S, Coillard, C. In vivo biocompatibility testing of PEEK polymer for a spinal implant system: a study in rabbits, *Journal of Biomedical Materials, Research* 62 (2002), 488–98.
- [100] Horak, Z, Pokorný, D, Fulín, P, Slouf, M, Jahoda, D, Sosna A. Polyetheretherketone (PEEK), Part I: Prospects for use in orthopaedics and traumatology. *Acta Chir Orthopaedica et Traumatologica Cechoslovaca*, 77 (2010), 463.
- [101] Evans, D., Robertson, S.J., Walmsey S., Wilson J., Measurement of Permeability of Carbon Fibre/PEEK Composites, International Cryogenic Conference, China, June (1988).

- [102] Garvey, R.E., Potential for Advanced Thermoplastic Composites in Space Systems, 22nd International SAMPE Technical Conference, 22 (1990), 943-956
- [103] Colton, J., Lyons, J., Lukasik, B., Mayer, J., Witte, S., Muzzy, J., On Orbit Fabrication of Space Station Structures, 34th International SAMPE Symposium, pp. 810-816 (1989).
- [104] Ostrom, R.B., Koch, S.B., Wirz-Safraneck, D.L., Thermoplastic Composite Fighter Forward Fuselage, SAMPE Quarterly, 21, (1989), 39-45
- [105] Duthie, A.C., Fibre Reinforced Thermoplastics in Helicopter Primary Structure, Westland Helicopters (1987).
- [106] Howard, B., US Air Force [en línea] [fecha de consulta: 8 abril 2015] Disponible en: < <http://www.af.mil/> > .
- [107] Akasaka, T., Masutani, M., Nakakura T., Sakai H., Spring Constants of Elliptic Rings made of Carbon-Fibre-Reinforced Thermoplastics, 33rd International SAMPE Symposium, pp. 670-680, (1988).
- [108] Kuch, I. Development of FRP Rear Axle Components in Materials and Processing – Move into the 90's, Proc. 20th Int. Eur. Chapter Conf. of SAMPE, Elsevier Materials Science Monographs, 55, (1989), 39-50.
- [109] Williams, D., Williams Grand Prix Engineering, press conference 15 February (1990).
- [110] Rae, P., Brown, E., Orlor, E., The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response, Polymer, 48, (2007), 598–615.
- [111] Epee, A., Lauro, F., Bennani, B., Bourel, B., Constitutive model for a semi-crystalline polymer under dynamic loading, International Journal of Solids and Structures, 48 (2011), 1590–9.
- [112] Garcia-Gonzalez, D., Rusinek, A., Jankowiak, T., Arias, A., Mechanical impact behaviour of polyether-ether-ketone (PEEK), Composite Structures, 124 (2015), 88-99.
- [113] Duan, Y., Saigal, A., Greif, R., A uniform phenomenological constitutive model for glassy and semicrystalline polymers, Polymer Engineering and Science, 41 (2001), 1322–8.
- [114] El-Qoubaa, Z., Othman, R., Characterization and modeling of the strain rate sensitivity of polyetheretherketone's compressive yield stress, Materials & Design, (2014).
- [115] Colak, O., Dusunceli, N., Modeling viscoelastic and viscoplastic behavior of high density polyethylene, International Journal of Engineering Materials and Technology, 4 (2006), 572–8.
- [116] G'Sell, C., Jonas, J., Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate, Journal of Materials Science, 14 (1979), 583–91
- [117] Boyce, M., Arruda, E., An experimental and analytical investigation of the large strain compressive and tensile response of glassy polymers, Polymer Engineering Science

30 (1990), 1288–98.

- [118] Arruda, E., Boyce, M., Jayachandran, R., Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers. *Journal of Mechanics of Materials*, 19 (1995), 193–212.
- [119] Johnson, G.R., Cook, W.H., A constitutive model and data for metals subjected to large strains high strain rates and high temperatures. In: *Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics*; (1983); 541-547.
- [120] Steinberg, D.J., Cochran, S.G., Guinan, M.W., A constitutive model for metals applicable at high strain rate, *Journal of Applied Physics*, 3 (1980), 1498.
- [121] Dynamics, C., *Autodyn users manual*, Revision 3.0, (1997).
- [122] Sobieraj, M., Rimnac, C., Fracture, fatigue and notch behavior of PEEK. In: Kurtz S, editor. *PEEK biomaterials handbook*. William Andrew Elsevier; (2012), 61–73.
- [123] *Engineering materials handbook Vol. 1. Composites*, ASM International Edition, Metals Park, Ohio (1987).
- [124] Sarasua, J.R., Remiro, P.M., Pouyet, J. The mechanical behavior of PEEK short fibre composites, *Journal of Materials Science*, 30 (1995), 3501-3508.
- [125] Karger Koscis, J., Friedrich, K., *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 8, (1987), 91.
- [126] Bright, P.F., Darlington, M.W., *Plastics and Rubbers Processing and Applications*, 1 (1981), 139.
- [127] Bayley, R., Rzepka, B., *International Polymer Processing*, 8 (1991), 35.
- [128] Crowson, R.J., Folkes, M.J., Saunders, D.W., *International Polymer Processing* , 21 (1981), 748.
- [129] Nielsen, L.E, *Mechanical properties of polymers and composites Vol. 2*, (Marcel Dekker Inc., New York (1974), Chapter 5.
- [130] Motz, H. Schultz, J.M., *Mechanical Failure in PEEK and its Short Fiber Composites*, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2 (1990), 110-130.
- [131] Whitehead, R.D., (1984) *ICI Quarterly Report No 5*.
- [132] Lee, W.J., Talbott, M.F., Springer, G.S., Berglund, L.A., 1986, *First Technical Conference of Ameican Composites*, Dayton, OH, p.119.
- [133] Leach, D.C., Moore, D.R., *Composites*, 16 (1985), 113.
- [134] Karger-Koscis, J. Friedrich, K. *Polymer*, 27 (1986), 1753.
- [135] Mandell , J.F., McGraw, F.J., Huang, D.D., *Polymer Composites*, 4 (1983), 32.

- [136] Friedrich, K.R., Walter, H., Voss, V, Karger-Koscis, J., *Composites*, 16 (1986), 205.
- [137] Motz, H., Schultz, J.M., Mechanical Failure in PEEK and its short fiber composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 3, (1990), 110.
- [138] ASTM E399-83, 1983, Annual book of ASTM Standards.
- [139] Hall, W.J., 1968, *Fracture*, Volume 4, Ed. New York, Academic Press P. 2.
- [140] Hardy, G.F., *Journal of Applied Polymer Science*, 15 (1971), 853.
- [141] Moore, D.R., Prediger, R.S., Photographed Impact of Continuous Fibre Composites, Winter Composites Symposium, Seattle (1985).
- [142] Jones, D.P., Leach, D.C., Moore, D.R., On the Application of Instrumented Falling Weight Impact techniques to the Study of Toughness in Thermoplastics, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 6 (1986), 67-69.
- [143] Mesuria, U., Cogswell, F.N., Aromatic Polymer Composites: Broadening the Range, *SAMPE Journal*, 21, (1985), 26-31.
- [144] Lamontagne, C.G., Kerr, J.H., Taylor, E.A., Tennyson, R.C., Burchell, M.K., Projectile density, impact angle and energy effects on hypervelocity impact damage to carbon fibre/PEEK composites, *International Journal of Impact Engineering*, 26, (2001), 381-398.
- [145] Instron [en línea] [fecha de consulta: 12 mayo 2015], Disponible en: <<http://www.instron.com.es/wa/solutions/EN12089-Determination-of-bending-behavior.aspx>>
- [146] Sanchez-Saez, S., Barbero, E., Zaera, R., Navarro, C., Compression after impact of thin composite laminates, *Composite Science and Technology*, 13 (2005), 1911-1919.
- [147] Monea, A., Van Perre, G., Baeck, K., Delye, H., The relation between mechanical impact parameters and most frequent bicycle related head injuries. *Journal of Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, 33 (2014), 16-23.
- [148] Brenda Lisbeth Buitrago, Comportamiento de estructuras de material compuesto sometidas a cargas impulsivas, Dirigida por Dr. D. Enrique Barbero Pozuelo, Universidad Carlos III de Madrid, 2012.
- [149] ASTM D790. Standard test methods for flexural properties for unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. Vol 08.01 American Society for Testing Materials; 1992. P 272-281.
- [150] Joo Lee, D., On Studies of Tensile Properties in Injection Molded Short Carbon Fiber Reinforced PEEK Composite, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 10 (1996), 362.



- [151] Lee, J.K., A Study of the Tensile Strength of Short Fibre Reinforced Plastics, *Polymer Engineering Science*, 8 (1968), 195-202.
- [152] Chung, S.T., Kwon, T.H., Numerical Simulation of Fiber Orientation in Injection Molding of Short-Fiber reinforced Thermoplastics, *Polymer Engineering Science*, 35, (1995), 604-618.
- [153] Jeng,C.C., Chen, M., Flexural failure mechanisms in injection moulded carbon fibre/PEEK composites, *Composites Science and Technology*, 60 (2000), 1863-1872.
- [154] Lee, Y., Porter, R.S., Crystallization of poly(ether ether ketone) (PEEK) in carbon fiber composites, *Polymer Engineering Science*, 26 (1986), 633-9.
- [155] Hull, D., Matrix dominated properties of polymer-matrix composites materials *Materials Engineering Science A* (1984), 173-83.
- [156] Sullivan, J.L., Van Oene, H., An lasticity analysis for the generally and specially orthotropic beams subjected to concentrated loads. *Composite Science Technology*, 27 (1986), 133-55.
- [157] Liu, D., Impacting-induced delamination –a view of bending stiffness mismatching. *Journal of Composite Materials*, 22 (1988 )674-92.
- [158] Zwerben, C., Smith, W.S., Wardle, M.W., *Composite Materials: Testing and design*, ASTM STP674 , American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1979, p. 228.
- [159] Lin, G.M., Lai, J.K.L., Fracture mechanism in short fibre reinforced thermoplastic resin composite, *Journal of Materials Science*, 28 (1993), 5240-5246.
- [160] Hanna, G.L., Stengeiser, S., *Composite Materials: Testing and design*, ASTM STP674 (American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1979, p. 182.
- [161] Nasiri-Abarbekoh, H., Ekrami, A., Ziaei-Moayyed, A., Shohani, A., Effects of rolling reduction on mechanical properties anisotropy of commercially pure titanium, *Material Design*, 34, (2012), 268-274.
- [162] Talbot, M., Springer, G., Berglund L. The effects of crystallinity on the mechanical properties of PEEK polymer and graphite fiber reinforced PEEK. *Journal of Composite Materials*, 21 (1986), 1056–81.
- [163] Bless, S., Jrick, D., Design for multi-hit capability. *International Journal of Impact Engineering*, 10 (1998), 905-8.